

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física I



TESIS DOCTORAL

**Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal-
soporte en CO₂ supercrítico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María José Tenorio Serrano

Directoras

**Albertina Cabañas Poveda
Concepción Pando García-Pumarino**

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



SÍNTESIS DE MATERIALES POROSOS
NANOESTRUCTURADOS
METAL – SOPORTE
EN CO₂ SUPERCRÍTICO

Tesis Doctoral

María José Tenorio Serrano

Directoras:

Albertina Cabañas Poveda
Concepción Pando García-Pumarino

Madrid, Septiembre de 2012

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



SÍNTESIS DE MATERIALES POROSOS
NANOESTRUCTURADOS
METAL – SOPORTE
EN CO₂ SUPERCRÍTICO

Memoria que presenta

María José Tenorio Serrano

para optar al grado de doctor

Directoras:

Albertina Cabañas Poveda
Concepción Pando García-Pumarino

Madrid, Septiembre de 2012



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID

Dra. Concepción Pando García – Pumarino, Catedrática y **Dra. Albertina Cabañas Poveda**, Profesora Titular de la Universidad Complutense de Madrid adscritas al Departamento de Química Física I de la Facultad de CC. Químicas.

CERTIFICAN: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral en esta memoria titulado “Síntesis de Materiales Porosos Nanoestructurados Metal – Soporte en CO₂ Supercrítico” por Dña. M^a José Tenorio Serrano para optar al grado de doctor dentro del programa de doctorado en Química Sostenible ha sido realizado en el Laboratorio de Equilibrio de Fases y Fluidos Supercríticos del Departamento de Química Física I en la Facultad de CC. Química de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de dichas personas autorizando la presentación de la misma para su defensa y calificación por el tribunal correspondiente.

Y para que conste, expiden el presente certificado en Madrid a 6 de septiembre de 2012.

Concepción Pando García – Pumarino
Catedrática de la UCM.

Albertina Cabañas Poveda
Profesora titular de la UCM.

AGRADECIMIENTOS

Gracias al Ministerio de Educación y Ciencia por haberme concedido la beca de Formación de Personal Investigador (BES-2007-16951) asociada al Proyecto de Investigación CTQ2006-07172.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS Y CÓDIGO DE MUESTRAS.....	v
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS Y SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE MATERIALES.....	5
1.1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.2. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS Y SUS PROPIEDADES.....	8
1.3. DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS FORMADOS POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	17
1.3.1. Diagrama de fases del sistema formado por un complejo metálico y un fluido supercrítico.....	23
1.4. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS Y SU EXTENSIÓN A MEZCLAS.....	27
1.5. FABRICACIÓN DE MATERIALES EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	32
1.5.1. Fabricación de materiales en fluidos supercríticos mediante transformación física.....	32
1.5.2. Fabricación de materiales en fluidos supercríticos mediante reacción química.....	36
1.5.2.1. Síntesis de nanopartículas en agua supercrítica.....	36
1.5.2.2. Microemulsiones de H ₂ O en CO ₂	38
1.5.2.3. Deposición de metales y óxidos metálicos en fluidos supercríticos.....	39
1.5.2.4. Síntesis Sol – Gel en fluidos supercríticos.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	47
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	53
CAPÍTULO 3. SOLUBILIDAD DE Pd(hfac)₂ Y Ni(hfac)₂·2H₂O EN CO₂ SUPERCRÍTICO.....	59
3.1. INTRODUCCIÓN.....	61
3.1.1. Técnicas para medir la solubilidad de compuestos en CO ₂ supercrítico.....	62
3.1.2. Modelos de correlación de solubilidad de compuestos organometálicos en CO ₂ supercrítico.....	64
3.1.2.1. Modelo de Chrastil.....	65
3.1.2.2. Modelo de Méndez – Santiago y Teja.....	66
3.1.3. Solubilidad de complejos metálicos en CO ₂ supercrítico.....	67
3.2. CELDA DE OBSERVACIÓN DE ALTA PRESIÓN Y VOLUMEN VARIABLE.....	77

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	79
3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
3.4.1. Solubilidad de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en CO_2 supercrítico	82
3.4.2. Solubilidad de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CO_2 supercrítico	84
3.4.3. Solubilidad de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CO_2 supercrítico modificado con etanol	92
BIBLIOGRAFÍA	99

CAPÍTULO 4. ADSORCIÓN DE $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ SOBRE SOPORTES DE SiO_2 – SBA-15 EN CO_2 SUPERCRÍTICO

4.1. INTRODUCCIÓN	105
4.2. ADSORCIÓN	105
4.2.1. Equilibrio de adsorción	108
4.2.1.1. Adsorción de un gas puro	109
• Isoterma de Langmuir	111
• Isoterma BET	113
• Isoterma de Freundlich	114
• Isoterma de Temkin	114
4.2.1.2. Adsorción de una mezcla de gases	114
4.2.1.3. Adsorción de líquidos	116
4.3. ADSORCIÓN EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	118
4.3.1. Técnicas para la determinación de isothermas de adsorción en fluidos supercríticos	120
4.3.1.1. Método estático o tipo “batch”	120
4.3.1.2. Método dinámico: análisis de las curvas de ruptura	121
4.3.1.3. Cromatografía Supercrítica	123
4.3.2. Adsorción de complejos metálicos sobre soportes en fluidos supercríticos	124
4.4. REACTOR DE AGITADO DE ALTA PRESIÓN	127
4.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	128
4.5.1. Preparación y caracterización del soporte SiO_2 – SBA-15	129
4.5.2. Adsorción de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre el soporte SiO_2 – SBA-15	134
4.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	137
BIBLIOGRAFÍA	142

CAPÍTULO 5. SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS Pd/SiO_2 – SBA-15 EN CO_2 SUPERCRÍTICO

5.1. INTRODUCCIÓN	147
-------------------------	-----

5.2. REACTOR DE ALTA PRESIÓN	150
5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	151
5.3.1. Preparación de los materiales compuestos Pd/SiO ₂ – SBA-15	151
5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	153
5.4.1. Caracterización de los materiales Pd/SiO ₂ – SBA-15.....	153
5.4.2. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales en medio líquido	171
BIBLIOGRAFÍA.....	174
CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS	
 MATERIALES Pd/SiO₂ – SBA-15 EN CO₂ SUPERCRÍTICO.....	177
6.1. INTRODUCCIÓN	179
6.2. REACTOR DE FLUJO DE ALTA PRESIÓN	179
6.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	183
6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	183
6.4.1. Caracterización de los materiales Pd/SiO ₂ – SBA-15	184
6.4.2. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales en CO ₂ supercrítico	195
BIBLIOGRAFÍA.....	203
CAPÍTULO 7. SÍNTESIS DE ÓPALOS INVERSOS DE Pd – SiO₂	
 EN CO₂ SUPERCRÍTICO	205
7.1. INTRODUCCIÓN	207
7.1.1. Secado en condiciones supercríticas	209
7.1.2. Reacción directa Sol – Gel en fluidos supercríticos	212
7.1.3. Síntesis de ópalos inversos de SiO ₂ en CO ₂ supercrítico con estructura de aerogel.....	217
7.2. REACTOR DE ALTA PRESIÓN.....	222
7.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	224
7.3.1. Impregnación de ópalos inversos de SiO ₂ previamente sintetizados con Pd(hfac) ₂ en CO ₂ supercrítico.....	225
7.3.2. Reacción e impregnación simultanea de TEOS y Pd(hfac) ₂ sobre moldes poliméricos en CO ₂ supercrítico	227
7.3.3. Reacción de TEOS sobre un molde polimérico impregnado con PdCl ₂	228
7.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	229
7.4.1. Caracterización de ópalos inversos de SiO ₂	229
7.4.2. Caracterización de ópalos inversos de PdO – SiO ₂ y Pd–SiO ₂ sintetizados por la vía 1.....	232

7.4.3. Caracterización de ópalo inversos de Pd-SiO ₂ y PdO – SiO ₂ sintetizados por la vía 2	237
7.4.4. Caracterización de ópalo inversos de PdO-SiO ₂ sintetizados por la vía 3	243
BIBLIOGRAFÍA	249
RESUMEN Y CONCLUSIONES	251
ANEXO I	259
ANEXO II	265

LISTA DE ABREVIATURAS Y CÓDIGO DE MUESTRAS

AA	Ácido acrílico
ABS	Ácido benzosulfónico
BPR	Regulador de presión
BTMP	Bistrifluorometilfenol
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDX	Espectroscopía de dispersión de rayos X
EOS	Ecuación de estado
FTIR	Espectroscopía infrarroja
GLC	Cromatografía gas – líquido
GS-MS	Cromatografía de gases – masas
HFP	Hexafluoropropanol
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
HTSCD	Secado supercrítico a alta temperatura
IA	Ácido itacónico
ICP – OES	Espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo
LCEP	Punto crítico final inferior
LL	Líquido – líquido
LLV	Líquido – líquido – vapor
LV	Líquido – vapor
LVV	Líquido – vapor – vapor
LTSCD	Secado supercrítico a baja temperatura
MA	Ácido metacrílico
MST	Modelo de Méndez – Santiago y Teja
NIR	Infrarrojo cercano
NMP	N – metilpirrolidona
NLDFT	Non local density funcional theory
PEO-PPO-PEO	Poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno-co-óxido de etileno)

PGSS	Precipitación de una disolución saturada con un gas
PS	Poliestireno
p-TSA	Ácido p-toluensulfónico
RESOLV	Precipitación por despresurización en un disolvente líquido
RESS	Precipitación por despresurización rápida
RSD	Desviación estándar relativa
S	Estireno
SAS	Precipitación por efecto anti – disolvente
SAXS	Difracción de rayos X de ángulo bajo
SCD	Secado en condiciones supercríticas
SCF	Fluido supercrítico
SCFD	Deposición en fluidos supercríticos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SFC	Cromatografía supercrítica
SFE	Extracción supercrítica
SL	Sólido – líquido
SLV	Sólido – líquido – vapor
SV	Sólido – vapor
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
TFE	Trifluoroetanol
TGA	Análisis termogravimétrico
TMCH	Trimetilciclohexanona
TMOS	Tetrametilortosilicato
UCEP	Punto crítico final superior
UV	Espectroscopía ultravioleta
VV	Vapor – vapor
XRD	Difracción de rayos X

CÓDIGO DE MUESTRAS

CAT	Catalizadores sintetizados de Pd/SiO ₂ – SBA-15
Imp	Muestras de soporte de sílice tipo SBA-15 impregnadas con el precursor de Pd a diferentes tiempos
OPd	Ópalo inverso de Pd – SiO ₂
OSi	Ópalo inverso de SiO ₂
S	Soportes de sílice tipo SBA-15

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se necesita fomentar y desarrollar nuevas tecnologías para el avance científico y con ello propiciar un avance en la sociedad. En este contexto, la propuesta de utilizar los fluidos supercríticos en muchas aplicaciones relacionadas con las industrias química, alimentaria, farmacéutica, etc. puede propiciar el desarrollo de procesos que además son beneficiosos para el medio ambiente. Cuando se utilizan los fluidos supercríticos y en concreto el CO₂ supercrítico como disolvente en distintos procesos, el fluido puede eliminarse por simple despresurización, no dejando residuos y evitando la necesidad de llevar a cabo procesos posteriores de separación y/o secado. Lo que conlleva la reducción de los gastos energéticos y económicos de dichos procesos así como elimina el problema de la generación y gestión de los residuos.

El conocimiento de las variables de operación de cada proceso en el que está implicado un fluido supercrítico es esencial para la optimización del mismo. En esta tesis se propone la utilización de CO₂ supercrítico en la síntesis y/o fabricación de materiales porosos nanoestructurados metal – soporte.

La memoria que se presenta se divide en 7 capítulos en los que se aborda el estudio de cada una de las etapas de las que consta un proceso de fabricación y/o preparación de materiales utilizando CO₂ supercrítico como disolvente. Desde la primera etapa que consiste en conocer la solubilidad de los compuestos que se utilizan en la síntesis de materiales en CO₂ supercrítico, pasando por el estudio del proceso adsorción sobre un soporte que ocurre en el medio supercrítico, los distintos métodos de reacción del material adsorbido, hasta la evaluación de la posible aplicabilidad de los materiales sintetizados.

En el capítulo 1, se presenta una visión general sobre los fluidos supercríticos y sus propiedades y se describen brevemente los distintos tipos de diagramas de fases de alta presión con CO₂ supercrítico de sistemas binarios con y sin interferencia de fases sólidas. Además se describe con especial atención el diagrama de fases típico de sistemas formados por un complejo metálico y el CO₂ supercrítico, uno de los objetivos de estudio de este trabajo. Por otro lado, en el capítulo 1 se recoge una revisión bibliográfica de los procesos más utilizados para la síntesis de materiales en fluidos supercríticos, tanto aquellos que se fundamentan en una transformación física, como aquellos que requieren de una reacción química. De estos últimos se hace especial hincapié en la técnica de síntesis de materiales

mediante deposición en condiciones supercríticas la cual es una de las metodologías empleadas en esta tesis junto con la reacción Sol – Gel en CO₂ supercrítico.

En el capítulo 2 se plantean los objetivos de esta tesis.

En el capítulo 3 se describe detalladamente el procedimiento para la medida de la solubilidad de dos compuestos metálicos, hexafluoroacetilacetato de Pd (Pd(hfac)₂) y hexafluoroacetilacetato de Ni dihidratado (Ni(hfac)₂·2H₂O) en CO₂ supercrítico a distintas temperaturas. A continuación se describen los modelos de correlación utilizados que relacionan la solubilidad con la densidad de CO₂. También se estudia el efecto de un cosolvente o modificador en la solubilidad de Ni(hfac)₂·2H₂O en CO₂ supercrítico.

En el capítulo 4 se estudia el proceso de adsorción durante la impregnación del precursor metálico de Pd (Pd(hfac)₂) sobre un soporte inorgánico de sílice mesoporoso tipo SBA-15 en CO₂ supercrítico. Previamente a la discusión de los resultados, se describen los distintos modelos matemáticos que describen las isothermas de adsorción que son empleados para correlacionar los datos obtenidos en este estudio. Además se investiga la influencia que tienen la temperatura, la presión y la densidad de CO₂ en el proceso de adsorción.

El trabajo que se recoge en el capítulo 5 se corresponde con la aplicación directa de la técnica de deposición de metales sobre un soporte de sílice mesoporoso tipo SBA-15 en CO₂ supercrítico a partir del conocimiento de la isoterma de adsorción del precursor metálico sobre dicho soporte desarrollado en el capítulo 4. Se estudian dos metodologías para la descomposición del precursor sobre el soporte y se comparan dichas metodologías a partir de la caracterización de los materiales sintetizados Pd/SiO₂ – SBA-15. Además, se evalúa la actividad catalítica de estos materiales en una reacción modelo en medio líquido.

La aplicación de estos materiales compuestos de Pd/SiO₂ – SBA-15 en catálisis de tipo heterogénea es una de las más reconocidas debido a las excelentes propiedades y características que presentan. En el capítulo 6, se describe el trabajo realizado durante un estancia predoctoral en la Universidad de Nottingham (Reino Unido) bajo la supervisión del Profesor Martyn Poliakoff. En este trabajo se evalúa la actividad catalítica que presentan estos materiales con diferente cantidad de Pd depositado y la influencia del soporte y de la cantidad de metal en la reacción de hidrogenación de la isoforona para obtener trimetilciclohexanona en CO₂ supercrítico. Además, se detalla el dispositivo experimental utilizado en estos test catalíticos que es un reactor de flujo de alta presión.

En el capítulo 7, se describe la síntesis de ópalos inversos de SiO_2 , $\text{Pd} - \text{SiO}_2$ y $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ con estructura de aerogel mediante reacción directa Sol – Gel en CO_2 supercrítico. Como precursores se utilizan tetraetilortosilicato (TEOS) y $\text{Pd}(\text{hfac})_2$. En el apartado de resultados y discusión de este capítulo se detallan las características únicas que presentan estos materiales.

La memoria finaliza con la exposición de las conclusiones más relevantes de este trabajo.

Aparte de los capítulos mencionados, en esta memoria se incluyen dos anexos. El anexo I contiene una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los materiales sintetizados. El anexo II recoge parte de la caracterización de los soportes y las muestras sintetizadas en CO_2 supercrítico cuya actividad catalítica se evaluó en el capítulo 6.

Capítulo 1

*FUNDAMENTOS DE LOS
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS Y SU
APLICACIÓN EN LA
SÍNTESIS DE MATERIALES*

1.1. INTRODUCCIÓN

La Química es la ciencia que estudia la estructura, propiedades y transformaciones de la materia, incluyendo en esta definición a los seres humanos y su entorno. Sus aplicaciones son muy diversas ya que la química se puede encontrar en cualquier campo o sector tanto en las industrias alimentaria, cosmética, farmacéutica, bien desarrollando nuevos fármacos o métodos de diagnóstico, en el desarrollo de nuevos materiales o en la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles.

La química, en parte responsable de los problemas medioambientales que ocasionan muchos de sus procesos, como por ejemplo la contaminación atmosférica debido a las emisiones producidas por el uso de combustibles fósiles o la incineración de los residuos urbanos, intenta desde hace tiempo continuar el desarrollo tecnológico manteniendo la calidad y seguridad medioambiental sin agotar los recursos del planeta a través de la denominada Química Sostenible o *Green Chemistry*.¹⁻³ Ambos términos pueden considerarse equivalentes. El alcance de la Química Sostenible se puede resumir como:

Desarrollo de fundamentos teóricos y aplicaciones en el ámbito de la química que conduzcan al mantenimiento y mejora del bienestar general de los seres humanos y del medio ambiente.

Anastas y Warner,⁴ padres de la Química Sostenible, propusieron sustanciar esta definición mediante el conjunto de doce principios. Estos principios son las pautas a seguir para mejorar los procesos químicos concretamente en la reducción o eliminación del uso y generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de los productos químicos.

Los principios de la Química Sostenible son los siguientes:

1. Es mejor prevenir la formación de residuos que tratarlos o limpiar el medio ambiente
2. Los métodos de síntesis deben conseguir la máxima incorporación de los reactivos en el producto final. Economía atómica.
3. Diseño de métodos de síntesis que usen y produzcan sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental.
4. Diseño de productos químicos que, preservando la eficacia de su función presenten escasa toxicidad.

5. Utilización de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) con menor impacto medioambiental que las actuales. Reducir su uso en la medida de lo posible.
6. Diseño de procesos que minimicen las necesidades energéticas.
7. Las materias primas deben ser renovables y no extingüibles.
8. Reducir la formación de derivados. Debe evitarse el bloqueo o protección de grupos y las modificaciones temporales que requieran reactivos adicionales y generan residuos.
9. Desarrollo de catalizadores más selectivos que los actuales y reducción del volumen de subproductos generados en las reacciones.
10. Los productos deben ser biodegradables.
11. Desarrollo de métodos analíticos para monitorizar los procesos y controlar la posible formación de sustancias peligrosas.
12. Manipulación segura de las sustancias químicas. Mínimo riesgo de accidentes, emisiones, explosiones e incendios.

Los principios 3 y 5 dicen que en procesos químicos se debe reducir, en la medida de lo posible, el uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) o utilizar sustancias de escasa toxicidad. Para ello, se están llevando a cabo investigaciones para la realización de reacciones sin disolvente, en agua, en etanol, en condiciones supercríticas o en disolventes especiales como los líquidos iónicos.

En esta tesis se utiliza el dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) que es una disolvente que cumple con los principios de la Química Sostenible. El CO_2 es una sustancia de baja toxicidad cuyos parámetros críticos son accesibles y por tanto se puede minimizar el consumo energético. También puede ser reciclado volviéndolo a comprimir evitando su liberación a la atmósfera. La combinación de todos estos aspectos, junto con sus buenas propiedades de transporte como se estudiará posteriormente con detalle, hace que el scCO_2 sea un excelente recurso para desarrollar nuevas tecnologías.

1.2. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS Y SUS PROPIEDADES

Un fluido supercrítico (SCF) es aquella sustancia que se encuentra por encima de su temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c). La zona de fluido supercrítico de una sustancia pura se señala en el diagrama presión – temperatura (PT) de la figura 1.1 para el caso del CO_2 . Los tres estados de la materia, sólido, líquido y vapor, están separados por líneas continuas.

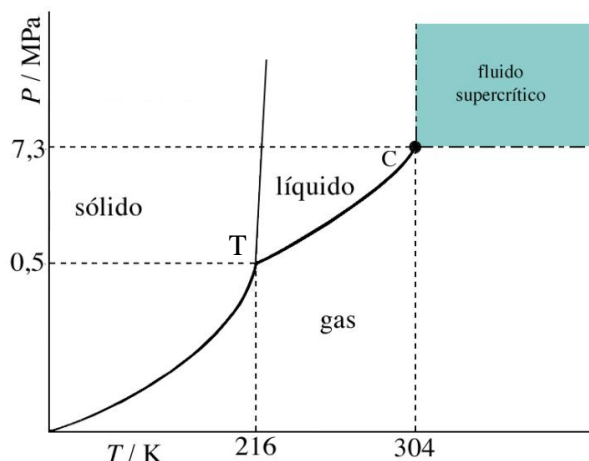


Figura 1.1. Diagrama de fases PT del CO_2 .

A lo largo de estas líneas dos fases se encuentran en equilibrio y tres estados coexisten en el punto triple, T . La curva de equilibrio líquido – vapor o curva presión de vapor, termina en el punto crítico, C , con una temperatura T_c y una presión P_c . Por encima de T_c y P_c desaparece la línea de coexistencia líquido – vapor (LV) las fases se hacen indistinguibles y se alcanza la región supercrítica como se observa en la figura

1.1. Esta figura es la proyección PT del diagrama de fases tridimensional de un compuesto puro.

La proyección PV de dicho diagrama para el CO_2 se muestra en la figura 1.2. La línea de equilibrio líquido – vapor en el diagrama PT , llega a ser una región $L - V$ en el diagrama PV . En esta región el vapor y el líquido coexisten en equilibrio hasta el punto crítico que corresponde al máximo de esa curva. La parte de la izquierda del diagrama PV de la curva de coexistencia líquido – vapor que termina en el punto crítico, representa una zona de líquido saturado por el vapor a su punto de ebullición. La zona de la derecha de la región $L - V$ corresponde al vapor saturado a su temperatura de condensación.

Las isothermas vienen dadas por las líneas continuas y discontinuas y muestran como los volúmenes varían con la presión. A temperaturas menores a T_c , cada isoterma tiene tres segmentos, uno primero de líquido a volúmenes bajos, el segmento central, un tramo horizontal que atraviesa la región $L - V$ y el tercero correspondiente a la zona del vapor. A temperaturas y presiones por encima de T_c y P_c , en la región supercrítica de la sustancia, las isothermas presentan una pendiente muy pronunciada, es decir el volumen del fluido cambia muy poco con grandes

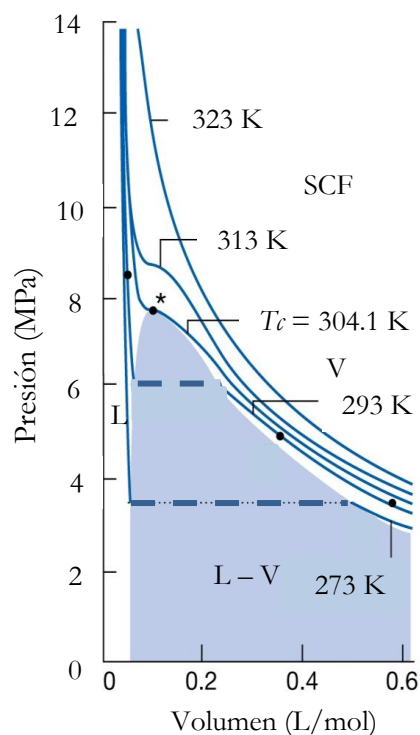


Figura 1.2. Diagrama de fases PV del CO_2 .

cambios en la presión. En las proximidades del punto crítico, pequeños cambios en la temperatura y presión causan enormes cambios en el volumen, el cual es uno de los factores de mayor importancia en muchas de sus aplicaciones. La isoterma crítica exhibe un punto de inflexión en el punto crítico que cumple la siguiente condición matemática:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (1.1)$$

Estos diagramas descritos para el CO₂ se pueden obtener de múltiples sustancias con mayor o menor complejidad dependiendo de la sustancia en cuestión. En la tabla 1.1 se muestran las sustancias más utilizadas como SCF junto con sus coordenadas críticas.⁵ En esta tabla se observa cómo varían los parámetros críticos, tanto la temperatura como la presión y la densidad crítica para las diferentes sustancias. La mayoría de estas sustancias tienen temperaturas críticas muy por encima de la temperatura ambiente, excepto CO₂, N₂O y C₂H₆, lo que hace que su manejo como SCF sea más complejo. En todos los casos las presiones críticas son siempre superiores a la presión atmosférica.

Tabla 1.1. Temperatura, presión y densidad crítica para algunos de los compuestos más utilizados en tecnología supercrítica.

Sustancia	T_c /K	P_c /MPa	ρ_c /kg m ⁻³
CO ₂	304.1	7.4	470
C ₂ H ₆	305.3	4.9	203
N ₂ O	309.6	7.2	452
NH ₃	405.4	11.3	235
C ₅ H ₁₂	469.7	3.4	237
C ₂ H ₅ OH	513.9	6.4	276
C ₁₀ H ₂₂	617.6	2.2	236
H ₂ O	647.1	22.1	317

El dióxido de carbono supercrítico, scCO₂, es el más utilizado de todos ellos. Fue el primero con el que se trabajó a escala industrial para remplazar los disolventes orgánicos convencionales más tóxicos que se manejaban en la industria sobre todo en el sector alimentario. Las características benignas con el medio ambiente que presenta y su baja toxicidad hacen del CO₂ el fluido supercrítico elegido en la mayoría de las aplicaciones. El CO₂ supercrítico es barato, fácil de conseguir, incombustible, inocuo y tiene parámetros

críticos accesibles ($T_c = 304.1 \text{ K}$, $P_c = 7.4 \text{ MPa}$), esto último hace que muchos procesos y reacciones químicas puedan llevarse a cabo a temperaturas bajas o moderadas. Trabajar en condiciones de temperaturas moderadas previene la descomposición de compuestos termolábiles los cuales son especialmente importantes en la industria alimentaria y farmacéutica, además de abaratar costes desde el punto de vista energético. Por otro lado, dado que el CO_2 es un gas a temperatura ambiente, se elimina fácilmente por despresurización sin dejar residuos a diferencia de los disolventes orgánicos convencionales.^{6,7}

Después del scCO_2 , el agua supercrítica (scH_2O) es uno de los fluidos más utilizados. El H_2O es el disolvente más importante en la naturaleza; barato e inocuo. A pesar de la elevada temperatura y presión crítica del H_2O (tabla 1.1) las propiedades especiales del agua supercrítica han dado lugar a numerosas aplicaciones. Es muy utilizada en las inmediaciones de su punto crítico tanto como disolvente como medio de reacción debido a que en estas condiciones puede disolver sustancias orgánicas.⁷

Los SCF son interesantes ya que poseen propiedades intermedias entre los líquidos y los gases. Sus propiedades de transporte son cercanas a las de los gases: baja viscosidad, elevada difusividad y muy baja tensión superficial, y su poder de solvatación es muy similar al de los líquidos.⁸ Además su elevada compresibilidad permite manipular y modificar su densidad y poder de solvatación asemejándolos bien a los líquidos o bien a los gases dependiendo de la aplicación en la que se vayan a utilizar. En la tabla 1.2 se muestran las variaciones en los valores de tres propiedades características para los gases, líquidos y SCF.

Tabla 1.2. Propiedades físicas de gases, fluidos supercríticos y líquidos

Propiedad física	Gas	Fluido supercrítico	Líquido
Densidad (kg m^{-3})	$(6 - 20) \times 10^{-3}$	2 – 9	6 – 16
Coef. Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	0.1 – 0.4	$(0.2 - 0.7) \times 10^{-3}$	$(0.2 - 2.0) \times 10^{-5}$
Viscosidad (10^{-3} Pa s)	$(1 - 3) \times 10^{-2}$	$(1 - 9) \times 10^{-2}$	0.2 – 3.0

En la tabla puede verse como las densidades, coeficientes de difusión y viscosidades de los fluidos supercríticos adoptan valores intermedios entre los de gases y líquidos. Las densidades son próximas a las de los líquidos, pero los coeficientes de difusión son mucho más grandes que los de estos. Por otra parte, las viscosidades son tan pequeñas como las de

los gases. Con esto se puede justificar que el transporte está muy favorecido en los SCF y por tanto tenerlos en cuenta como sustancias que se pueden utilizar como disolventes para los mismos procesos que los disolventes líquidos convencionales pero con mejores propiedades de transporte. Esto unido a los bajos valores de la tensión superficial que presentan hace que los fluidos supercríticos y los solutos disueltos en ellos sean capaces de penetrar e impregnar con facilidad una matriz sólida.⁹

Una de las propiedades más interesante de un fluido supercrítico es que su densidad puede modificarse con pequeños cambios en la presión. En la figura 1.3 se observa la situación en la que se encuentra una molécula de soluto en el seno tanto de un gas, como de un fluido supercrítico y de un líquido a una determinada temperatura.

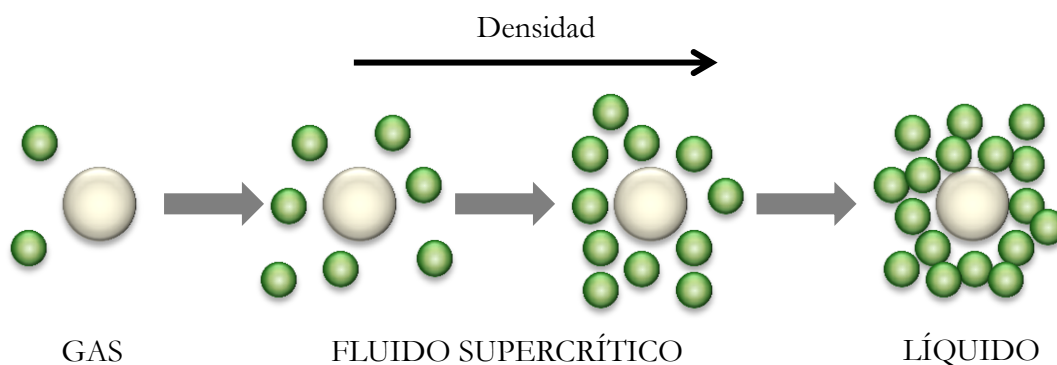


Figura 1.3. Situación de una molécula de soluto en función de la densidad del medio.

En este ejemplo si se aumenta la presión, se modifica la densidad del medio y la molécula de soluto puede solubilizarse en el fluido supercrítico de alta densidad consiguiéndose su separación del sustrato. Por el contrario, al reducir la presión, el soluto se separa del fluido supercrítico de baja densidad y precipita. En este proceso no quedan residuos tóxicos en el soluto ni se producen residuos de disolventes convencionales perjudiciales para el medio ambiente.

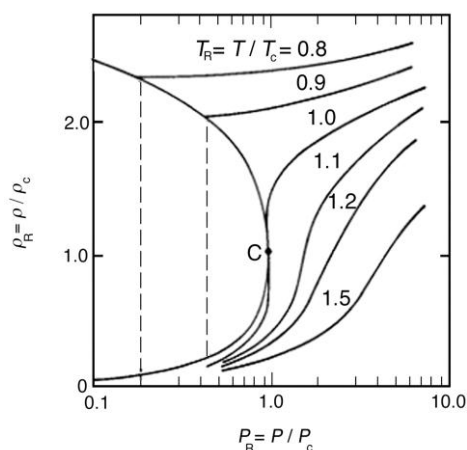


Figura 1.4. Representación de la densidad reducida *vs.* presión reducida para varias isotermas. C es el punto crítico.

Además si se compara la situación de una molécula de soluto en un SCF a una temperatura dada con la que tendría en un gas o líquido se observa un aumento de la densidad local en las inmediaciones de las moléculas de soluto en el

SCF, como se muestra en la figura 1.3. El aumento de la densidad local puede comprobarse por técnicas espectroscópicas. Este es uno de los fundamentos básicos relacionados con los procesos solubilización y adsorción – desorción de solutos utilizando SCF.

Las propiedades de los SCF están gobernadas fundamentalmente por su densidad, la cual es fuertemente dependiente de la temperatura y de la presión como muestra la figura 1.4,¹⁰ análoga a la figura 1.2 pero en términos de la densidad en lugar del volumen. En esta figura se puede observar la variación en la pendiente de la curva de la densidad frente a la presión a distintas temperaturas, tomando estos parámetros en su forma reducida. Para temperaturas reducidas superiores a la unidad, por encima de la T_c , la pendiente de la curva de la densidad es muy grande particularmente en las proximidades del punto crítico, lo que significa que la densidad puede variar mucho con pequeños cambios de presión, mientras que para temperaturas reducidas inferiores a la unidad, por debajo de la T_c , la pendiente de la curva de densidad es pequeña tanto en la zona líquida como en la de vapor y por tanto los valores de densidad apenas varían con los cambios en la presión.

Las propiedades de transporte de los SCF también varían con la presión y la temperatura. La viscosidad del scCO₂ aumenta en un factor de 5 a 308 K si la presión aumenta desde 7.7 a 30.0 MPa.¹¹ La disminución de la viscosidad con el incremento de la temperatura a presión constante es mucho más pronunciado que a densidad constante. En todo caso la viscosidad del CO₂ es sustancialmente más pequeña que la viscosidad de los disolventes líquidos orgánicos. La baja viscosidad provoca que las caídas de presión durante el transporte del fluido a través de conductos o lechos empacados sean pequeñas facilitando el contacto entre fases y contribuye a acelerar la transferencia de masa.

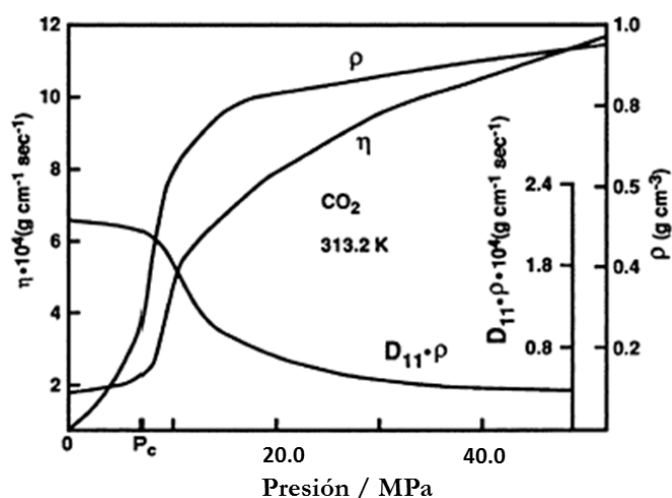


Figura 1.5. Variación de las propiedades de transporte del CO₂ en función de la presión.

La figura 1.5 muestra la variación de la densidad y las propiedades de transporte del CO_2 con la presión a lo largo de una isoterma cercana a la isoterma crítica. Se pueden modificar la viscosidad (η) y el producto del coeficiente de autodifusión por la densidad ($D_{11} \cdot \rho$), asemejándolas a las de un gas o un líquido simplemente variando la presión alrededor de la presión crítica isotérmicamente.¹²

Otra propiedad de transporte a tener en cuenta es el coeficiente de difusión binario del soluto de interés en el SCF. El coeficiente de difusión binario del soluto en un SCF es función de la temperatura, de la presión y de la concentración del soluto en el SCF. El coeficiente de difusión binario es mayor en SCF que en líquidos permitiendo flujos mayores en el interior de los poros de matrices sólidas pudiendo tener importantes ventajas en numerosas aplicaciones como en impregnación de materiales porosos o regeneración de adsorbente sólidos.¹¹

Todas estas propiedades han propiciado el uso de los SCF en gran variedad de aplicaciones. La ciencia y la tecnología derivada de los fluidos supercríticos que tradicionalmente se dedicaba a procesos de separación, fraccionamiento, purificación y cromatografía,⁸ está en continuo crecimiento y desarrollo. Su aplicación en múltiples sectores científicos y tecnológicos como por ejemplo, en recubrimientos,^{13,14} en aerosoles y producción de partículas,¹⁵ en polímeros¹⁶ o como medio de reacción^{17,18} hacen de los SCF una herramienta muy poderosa para el desarrollo de muchas aplicaciones. Muchas de estas aplicaciones, tradicionalmente, se han llevado a cabo con disolventes orgánicos, y el uso de los SCF ofrece una alternativa a los disolventes orgánicos convencionales limitando la generación de residuos y llevando la tecnología supercrítica a desarrollar procesos más ecológicos.

La primera aplicación a nivel industrial de los SCF fue en procesos de extracción. El proceso de extracción supercrítica (SFE) es, probablemente, el proceso más investigado y mejor establecido a escala industrial en el que interviene el scCO_2 . El scCO_2 es utilizado como medio de extracción en un gran número de aplicaciones ya que una de sus principales ventajas es ser gas en condiciones ambientales y por tanto no deja residuos en la sustancia extraída. Por este motivo la aplicación en la industria alimentaria es patente en innumerables ejemplos que se pueden encontrar en la bibliografía, en el refinado de triglicéridos y ácidos grasos, en la extracción de especias, aceites esenciales, o aromas, en la producción de antioxidantes, y en el proceso más conocido, la extracción de la cafeína de los granos de café o del té.^{19,20}

El proceso general de extracción supercrítica consiste en primer lugar en colocar la sustancia o el material del cual se desea extraer una determinada sustancia en una vasija o extractor de alta presión. A éste se le adiciona CO_2 a temperatura y presión por encima de su temperatura y presión crítica. El CO_2 se impulsa con una bomba, pasa por el extractor atravesando el lecho donde se ha colocado el material a extraer y el CO_2 extrae o separa el componente de interés o extracto del material sólido de partida. En un separador que se encuentra a la salida del extractor, se separa el CO_2 del extracto normalmente por reducción de presión. La separación puede hacerse en una o varias etapas a distintas presiones. El extracto es recogido libre de disolvente y el CO_2 residual libre del sólido extraído se puede comprimir y recircular de nuevo hacia el sistema. La posibilidad de recircular el disolvente le confiere a este proceso una serie de ventajas respecto al uso de disolventes orgánicos convencionales utilizados tradicionalmente en procesos de separación y extracción tanto medioambientales como económicas.

Este mismo procedimiento se emplea en la regeneración de catalizadores y adsorbentes. Se han llevado a cabo algunos estudios para la reactivación y regeneración de carbón activo, el cual es uno de los adsorbentes más comunes, extrayendo o bien los compuestos orgánicos que quedan adsorbidos en el interior de los poros o bien agua que condensa en los poros del carbón mediante SFE.²¹ En otros casos, se ha llevado a cabo la reactivación de catalizadores soportados de Pd sobre alúmina u otros soportes con scCO_2 .²²

En el proceso de regeneración de un catalizador o en la eliminación de compuestos residuales en un adsorbente mediante SFE, es esencial conocer la solubilidad del compuesto de interés que se va a extraer en el SCF y conocer el equilibrio de adsorción – desorción que ocurre entre un determinado soluto y un adsorbente. Ambas cuestiones son cruciales para la optimización del proceso de SFE y establecer las mejores condiciones de presión y temperatura para la extracción. El soluto debe tener una solubilidad apreciable en el SCF y esto depende de la presión de vapor del soluto y del poder de solvatación del scCO_2 que a su vez depende de la densidad del mismo.

Paralelamente al avance de la extracción con fluidos supercríticos se desarrollaron otras técnicas de separación como la cromatografía supercrítica (*Supercritical Fluid Chromatography*, SFC), y se diseñaron procesos de fraccionamiento y purificación que se basaban en la capacidad de manipular las propiedades de los SCF. La cromatografía supercrítica es una modalidad híbrida entre la cromatografía de gases y la de líquidos que combina características de cada una de ellas. La SFC es importante ya que permite la separación y análisis de

compuestos no volátiles y termolábiles que no pueden ser separados por cromatografía de gases y aquellos compuestos que poseen grupos funcionales que no son detectables por técnicas espectroscópicas o electroquímicas empleadas en la cromatografía de líquidos.

En los últimos años se ha desarrollado como una nueva área de interés la síntesis de materiales con SCF y, en particular, la de materiales metal - soporte. Este área es relativamente novedosa y combina la química de los complejos metálicos con los SCF para la fabricación de materiales compuestos, metales y óxidos metálicos. En la década de los 90 estudios pioneros en la extracción de metales de disoluciones acuosas utilizando scCO_2 ²³ así como experimentos de impregnación de polímeros con compuestos organometálicos en scCO_2 ²⁴ dieron lugar al avance y desarrollo de nuevas áreas de investigación. La combinación de los fluidos supercríticos y los complejos metálicos ha dado lugar a nuevos procesos que se pueden resumir en las siguientes combinaciones:

1. Uso de complejos de metales de transición para catálisis homogénea por reacción en SCF y en sistemas bifásicos.
2. Preparación de nano y micropartículas con distribución de tamaño controlado a partir de la descomposición de complejos organometálicos disueltos en SCF.
3. Extracción supercrítica de metales pesados de diferentes matrices tanto líquidas como sólidas con formación de complejos metálicos.
4. Impregnación de soportes orgánicos o inorgánicos con diferentes complejos metálicos en SCF y posterior transformación del precursor metálico a baja presión o en condiciones supercríticas. Esto incluye la impregnación de polímeros con complejos organometálicos para la preparación de compuestos metal – polímero por transformación química *in situ* en el interior de la matriz polimérica. También incluye la incorporación de nanopartículas metálicas en el interior de soportes porosos de naturaleza inorgánica o carbonácea mediante deposición en SCF, así como la deposición de láminas metálicas.

En cada uno de los puntos enumerados anteriormente es parte imprescindible el estudio del equilibrio de fases de los componentes de interés, como se demostrará a lo largo de esta tesis doctoral, en la que se aborda la impregnación de soportes inorgánicos en scCO_2 para la síntesis de materiales compuestos metal – soporte por deposición supercrítica.

1.3. DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS FORMADOS POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Para casi todas las aplicaciones de los SCF, el equilibrio de fases de la mezcla SCF dicta la viabilidad tanto técnica como económica de un proceso. El estudio del equilibrio de fases de sistemas en los que está implicado un SCF es complejo y requiere de su determinación de forma experimental. Muchos de los estudios encontrados en la literatura tienen como objeto el conocer la solubilidad de sólidos y mezclas de sólidos en SCF.²⁵ Más adelante se recogen los métodos para determinar experimentalmente la solubilidad de un compuesto en un SCF. El capítulo 4 de esta tesis está dedicado concretamente a la determinación de la solubilidad de complejos metálicos en scCO_2 .

El equilibrio de fases proporciona información sobre la capacidad de un fluido a la hora de disolver la sustancia o mezcla de sustancias deseada, la composición de las fases y la selectividad del disolvente. Además, el conocimiento de la solubilidad permite seleccionar las condiciones de presión y temperatura de los distintos experimentos.

Anteriormente, se ha definido un fluido supercrítico como una sustancia en unas condiciones de temperatura y presión por encima del punto crítico. Esta definición se aplica tanto a compuestos puros como a mezclas. Como los fluidos supercríticos puros, las mezclas presentan propiedades intermedias entre los estados líquido y gas.

Las mezclas se suelen comenzar a estudiar como mezclas binarias, para pasar a las ternarias y mezclas multicomponente, tratando de apoyarse en el conocimiento de las mezclas de un orden inferior.²⁶ En una mezcla multicomponente además de las variables P , T y V se ha de estudiar la variable composición, x .

Los diagramas de fases Px o Tx de una mezcla binaria, en regiones lejanas al punto crítico de cada uno de los componentes, son fácilmente interpretables. Sin embargo, cuando nos acercamos al punto crítico de alguno de los componentes, aparecen diagramas como el de la figura 1.6, que muestra el comportamiento de las mezclas CO_2 + pentano a 344 K.²⁷

La intersección de una línea paralela al eje de abscisas, para un valor dado de $P = 5$ MPa, con la curva superior proporciona la fracción molar de CO_2 en la fase líquida (x_1) en equilibrio con una mezcla en fase de vapor cuya composición (y_1) viene dada por la intersección de la recta horizontal con la curva inferior del diagrama.

Cada pareja de puntos a la misma presión (y temperatura, por ser un diagrama isoterma) representa posibles estados de equilibrio líquido – vapor. Puede verse que existen parejas de puntos (de equilibrio) hasta presiones del orden de 9.5 MPa, en que ambas curvas confluyen en el punto crítico que sería el máximo de la curva representada en el diagrama Px . Es decir, sólo una determinada composición de la mezcla tiene su punto crítico a 344 K y a la presión que indique el diagrama. Para conocer la posición del punto crítico de otras composiciones de la mezcla es necesario construir el diagrama a otras temperaturas. El conjunto de puntos críticos de las mezclas de composición variable definen el locus crítico de las mezclas CO_2 + pentano.

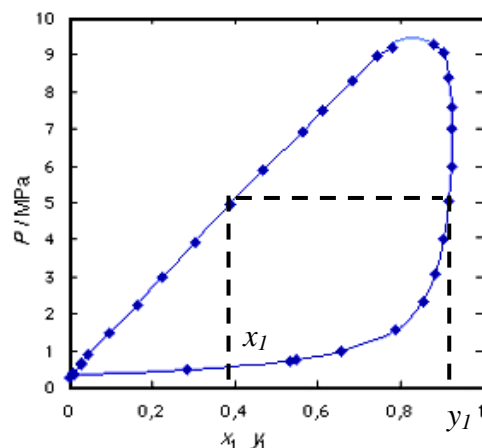


Figura 1.6. Diagrama de fases del CO_2 + pentano a 344 K.

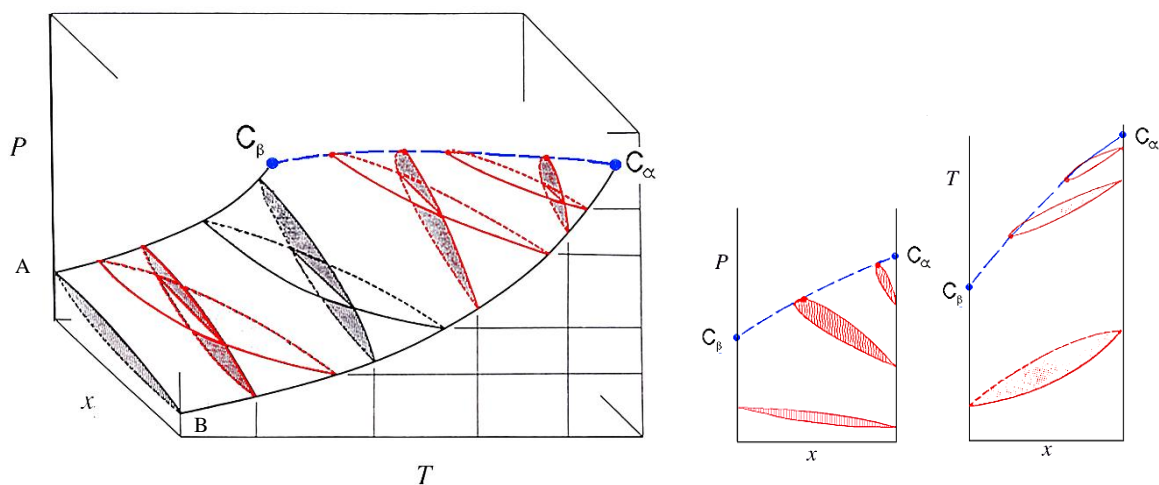


Figura 1.7. Izquierda: diagrama de fases tridimensional (PTx) de un sistema binario cuyos componentes son completamente miscibles entre sí. Derecha: proyecciones Px y Tx .

Para estudiar el comportamiento de mezclas binarias en la región crítica es necesario acudir a representaciones tridimensionales presión – temperatura – composición (PTx) ya que éstas son las variables que afectan a la existencia, estabilidad y comportamiento de las fases. La figura 1.7 presenta el diagrama tridimensional más sencillo posible para una mezcla binaria y sería aplicable al sistema CO_2 + pentano.²⁷ Las líneas continuas en los planos $x = 0$ y $x = 1$ son las curvas de presión de vapor de los dos componentes puros, que terminan en

sus respectivos puntos críticos C_α y C_β . La línea azul corresponde a las coordenadas de todos los puntos críticos de las diferentes mezclas. Las dos superficies que representan la fase líquida y la fase de vapor saturadas, están delimitadas por las curvas A- C_β , B- C_α y C_β - C_α . Se muestran también las secciones de varios planos, isoterms e isobaros, con estas dos superficies. Estas secciones generan los respectivos diagramas P_x y T_x , respectivamente, mostrados en la figura 1.7.

Scott y van Konynenburg clasificaron los diagramas de fases de sistemas binarios en seis tipos de acuerdo a las proyecciones PT del diagrama tridimensional.^{28,29} Un esquema de esta clasificación se muestra en la figura 1.8.

Cuando el diagrama de la figura 1.7 se proyecta sobre el plano PT , se obtienen el diagrama I de la figura 1.8, que tan sólo muestra las líneas de presión de vapor de los componentes puros y el locus crítico. El diagrama de tipo I se caracteriza por tener un locus crítico continuo que conecta los dos puntos críticos de los componentes puros, C_α y C_β y presenta miscibilidad total en la fase líquida.

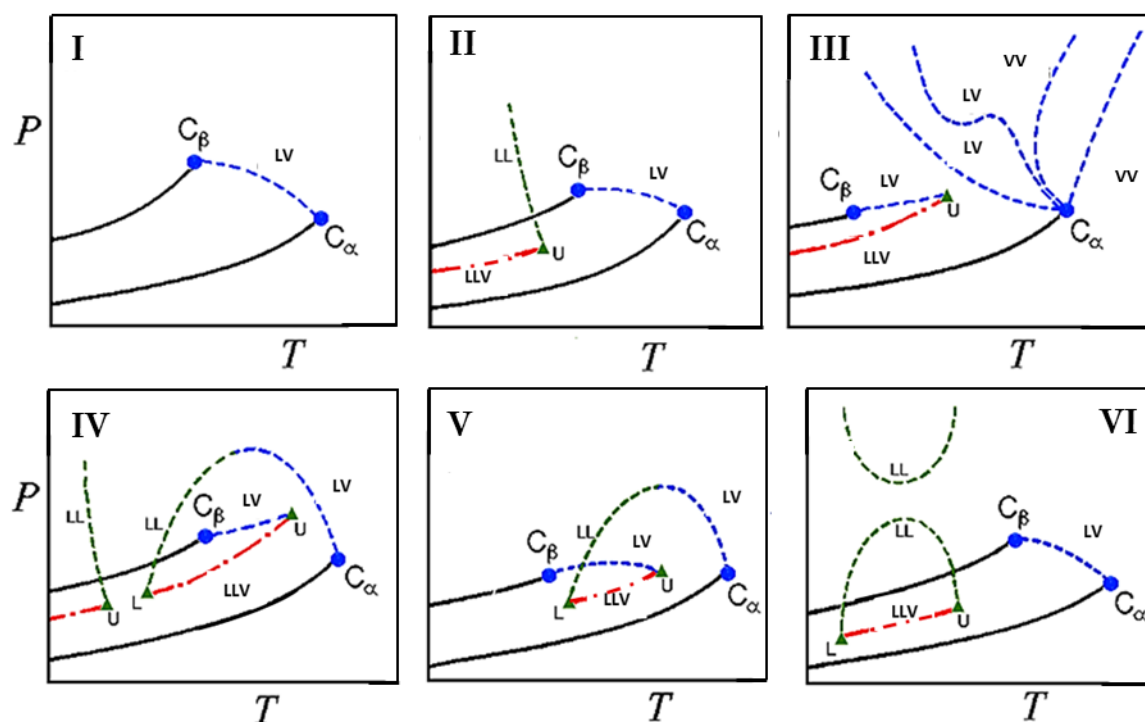


Figura 1.8. Clasificación de diagramas de fases Scott y van Konynenburg.

En otros sistemas, cuando ocurren limitaciones en la solubilidad de los componentes el diagrama muestra la posible existencia de equilibrio entre tres fases, línea líquido – líquido – vapor (LLV) en el diagrama II de la figura 1.8. En este caso el punto U representa la temperatura consoluta superior del equilibrio líquido – líquido (LL) que en este caso sería un

punto crítico final superior, más comúnmente denominado utilizando con su acrónimo en inglés UCEP (*Upper Critical End Point*). A presiones superiores, la fase de vapor condensa y el equilibrio LL se representa por la línea discontinua del mismo diagrama.

Si la miscibilidad parcial persiste a temperaturas próximas a la temperatura crítica de un componente, puede suceder el fenómeno que se muestra en el diagrama III de la figura 1.7. En este caso la línea crítica tiene dos tramos. El tramo que se origina en el punto crítico del componente menos volátil (C_α) crece hasta muy altas presiones pasando por máximos o mínimos de presión y/o temperatura.

Cuando la temperatura de esta línea crítica es superior a la temperatura crítica del componente α se habla de línea crítica vapor – vapor (VV). El otro tramo del locus crítico se encuentra a temperaturas más bajas, yendo desde el punto crítico del componente más volátil (C_β) hasta punto crítico final superior (U), que intercepta en la línea de equilibrio de tres fases (LLV).

En los diagrama tipos IV y V, la línea crítica líquido - vapor (LV) comienza en C_α y termina en punto crítico final inferior (L), también conocido por su acrónimo en inglés como LCEP (*Lower Critical End Point*). El punto L intercepta con la línea de equilibrio de tres fases (LLV). La línea LLV termina en punto crítico final superior (U) y se une al punto crítico del otro componente a través de una línea crítica LV. En el diagrama tipo IV aparece un equilibrio LL a temperaturas bajas como el de tipo II.

Finalmente, existen mezclas binarias que muestran el comportamiento de fases tipo VI de la figura 1.8. El diagrama VI presenta una línea crítica continua como en los diagramas tipo I y II pero con una línea de equilibrio LLV a más bajas temperaturas y con un punto crítico final superior (U), y otro inferior (L).

Normalmente, las mezclas binarias de sustancias muy similares presentan diagramas de tipo I, mientras que cuando los compuestos son muy diferentes su comportamiento va haciéndose más complicado (diagramas de tipo II, III, etc.).³⁰ Se ha observado, por ejemplo, que para la serie CO_2 + alcano, la forma de los diagramas críticos sigue una cierta progresión. Los sistemas CO_2 + metano a CO_2 + pentano pertenecen al tipo I, a partir de aquí, los diagramas evolucionan a tipo II (CO_2 + octano a undecano), hasta el CO_2 + hexadecano que es de tipo III, pasando por el CO_2 + tridecano al que le corresponde el intermedio de tipo IV.²⁶

La descripción del equilibrio a alta presión no se limita a fases fluidas. Cuando el componente menos volátil de un sistema binario tiene su punto triple a temperaturas lo suficientemente alta, puede haber en el diagrama crítico presencia de fases sólidas. En estos casos, los diagramas PT presentan líneas de equilibrio de tres fases y podemos tener fases líquidas o gaseosas en equilibrio con el sólido. Para sistemas con interferencia de sólido también se plantean progresiones similares a las de los sistemas fluidos.³¹

El caso más sencillo de los diagramas críticos con interferencia de sólido corresponde al tipo I según la clasificación de Scott y van Konynenburg, y se representa en la figura 1.9. Solo va a haber interferencia de la fase sólida para temperaturas inferiores a la del punto triple del sólido, para las que se tiene una línea de equilibrio sólido – líquido – vapor (SLV) que termina en dicho punto triple. En tal caso, la región de equilibrio LV no está presente en todo el rango de concentración sino que para composiciones ricas en sólido, sólo es posible equilibrio SV o SL. Para temperaturas superiores al punto triple, el equilibrio SV se separa del LV y el sistema se comporta de manera similar al de tipo I sin interferencia de sólido.

En los diagramas de tipo II ó C se tienen cuatro líneas de equilibrio de tres fases que confluyen en un punto cuádruple. Con un aumento de temperatura surge una región de una sola fase líquida, L_2 , en el interior de la zona de equilibrio SV. Esta región se llama “ventana líquida” y aparece en otros tipos de diagramas. A partir de ese momento, tres líneas de equilibrio de tres fases evolucionan por separado. SL_2V y SL_1L_2 marcan el intervalo de presión de la ventana líquida. La segunda termina en un punto crítico final, así como la L_1L_2V y ambos puntos están unidos por una línea crítica LL. Para el intervalo de temperaturas entre los dos puntos críticos finales el diagrama Px recuerda a uno de tipo II en ausencia de sólido y al igual que éste, la línea crítica LL termina en un punto crítico final en el que dos fases líquidas coalescen en presencia de una tercera. Para temperaturas superiores, el sistema se comporta igual que en el caso anterior.

Los diagramas de tipo III pueden tener diferente forma en función de la posición del punto triple del componente menos volátil y de si las líneas de equilibrio triple SLV se cruzan (tipo III-a) o si no lo hacen (tipo III-b), aunque según la clasificación propuesta por Lucks et al.³² son tipos diferentes (E ó F respectivamente). Para el tipo III-a, al igual que ocurría con el tipo II se tiene una zona de “ventana líquida” delimitada por dos líneas de equilibrio de tres fases. La diferencia está en que la línea crítica LV desaparece a temperaturas inferiores a la LL, al igual que ocurría en los diagramas sin interferencia de sólido. Si el punto triple del sólido se encuentra lo suficientemente alejado del punto crítico del vapor, entonces aparecen

dos líneas de equilibrio SLV a alta y a baja temperatura. Siguiendo la analogía, el diagrama de tipo V con interferencia de sólidos (o tipo B) es igual al de Scott y van Konynenburg pero con la línea SLV a temperaturas inferiores al punto triple del sólido.

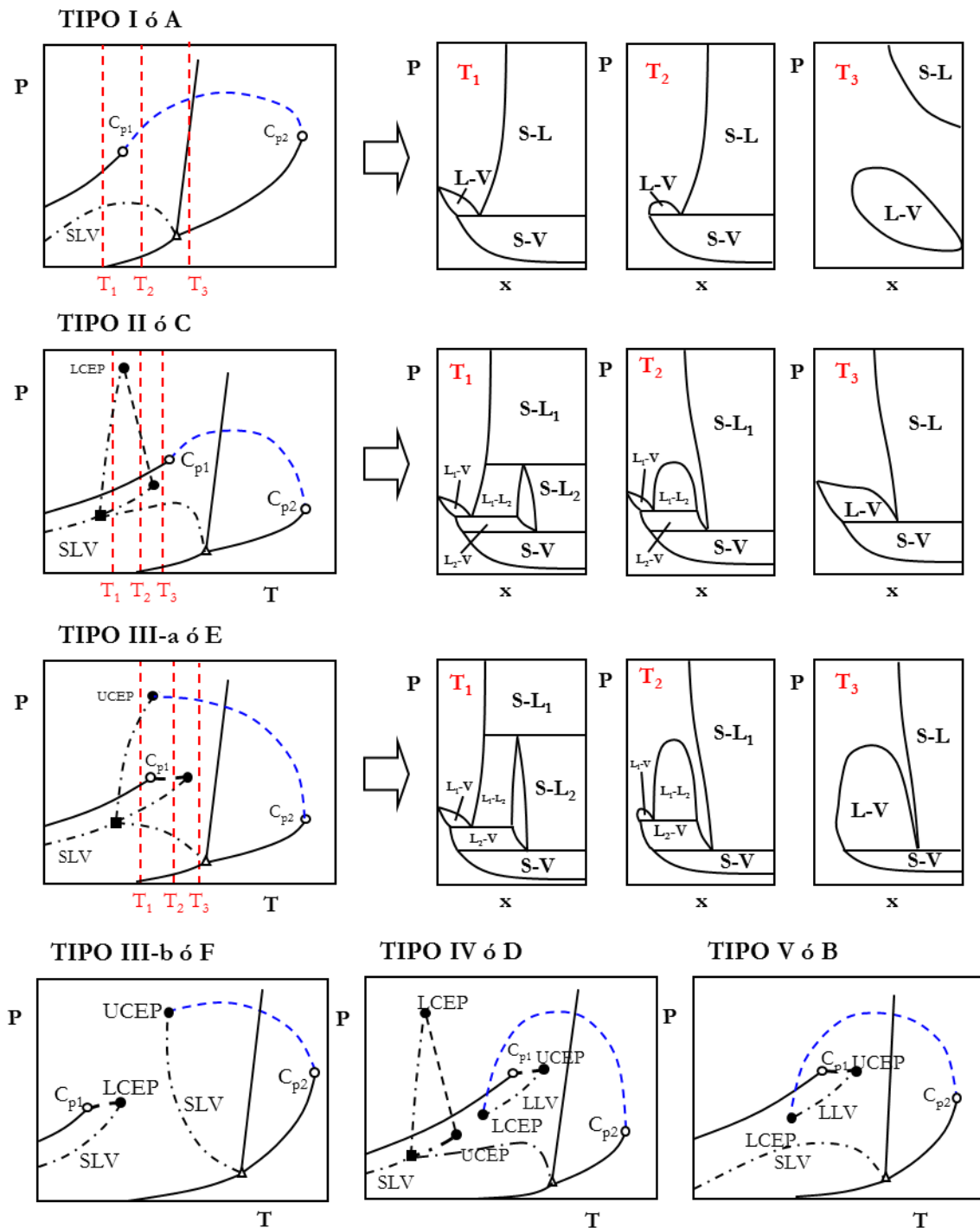


Figura 1.9. Tipos de diagramas críticos con presencia de una fase sólida según la clasificación de Scott y van Konynenburg.

Igualmente, el de tipo IV ó D es una combinación del V y del II. A bajas temperaturas se comporta como el II pero a altas, la región de equilibrio entre fases fluidas presenta el equilibrio LL y la línea LLV previamente descritos.

Tanto los diagramas de los fluidos que se representan en la figura 1.8 como los diagramas con interferencia de fase sólida en la figura 1.9 son aplicables a sistemas de dos componentes. Sin embargo, la mayoría de los casos de síntesis y tratamiento de materiales con SCF no son sistemas binarios si no que existen más de dos componentes: el SCF que actúa como medio de reacción, la matriz o soporte que puede ser mas o menos insoluble en el SCF, el precursor que puede ser más o menos soluble y en el caso en que su solubilidad en el SCF sea pequeña se necesitará un cosolvente o modificador, lo cual supone la concurrencia de tres, cuatro o más componentes. Para estos sistemas no es posible representar el diagrama de fases en dos o tres dimensiones, por ello para casos de sistemas multicomponentes, se seleccionan los componentes mayoritarios y se aplican los diagramas de fases de estos sistemas estudiándose las desviaciones de dicho comportamiento.

1.3.1. Diagrama de fases del sistema formado por un complejo metálico y un fluido supercrítico

De entre los distintos diagramas de fases con interferencia de sólido los diagramas de fases de sistemas formados por complejos metálicos y un SCF se analizan con mayor profundidad al ser los sistemas empleados a lo largo de esta tesis.

Un complejo metálico, también conocido como compuesto de coordinación, es aquel en el cual un átomo de un metal (generalmente de transición, lantánido o actínido) está enlazado a iones o moléculas llamados ligandos. Este tipo de compuesto es de gran importancia en la industria ya que una gran mayoría de ellos son utilizados como catalizadores. Los compuestos de coordinación son poco volátiles y descomponen a su especie metálica al calentarlos. Existen varios tipos de compuestos de coordinación: complejos metálicos clásicos, complejos organometálicos y complejos bioinorgánicos. En esta tesis se hará referencia a complejos metálicos y organometálicos indistintamente refiriéndose a ellos como aquellos en los que el metal está unido a un ligando orgánico, ya sea por un enlace metal – carbono (complejos organometálicos) o un enlace metal – oxígeno (complejos metal – orgánicos), como en el caso de los ligandos tipo β – dicetonas utilizados en esta tesis. La baja volatilidad de estos compuestos unida a las propiedades de los SCF crea

una combinación de propiedades muy interesante en la fabricación de nuevos materiales con características especiales.

La viabilidad de llevar a cabo con éxito procesos relacionados con fluidos supercríticos en numerosas aplicaciones muchas veces radica en el conocimiento del equilibrio de fases. El estudio del diagrama de fases de mezclas binarias formadas por un compuesto organometálico y scCO_2 es, por tanto, esencial en la fabricación de materiales compuestos metal – soporte que se presenta en esta tesis. De este estudio termodinámico se obtienen los datos de solubilidad de dichos compuestos metálicos y la necesidad o no del uso de un cosolvente lo que complicaría el estudio del equilibrio de fases aunque puede resultar imprescindible. Además el proceso de adsorción del precursor metálico sobre un soporte en un SCF también está condicionado por la solubilidad del compuesto en el SCF. Por todas estas razones es importante intentar entender el comportamiento de las fases de estos sistemas y así poder llevar a cabo estos procesos con éxito.

Otro ejemplo de aplicación con SCF en el que aparecen sistemas de este tipo es la extracción de metales en disolución acuosa o matrices sólidas contaminadas por formación de complejos metálicos haciendo pasar una disolución de un agente quelante en scCO_2 sobre la matriz a extraer. Conocer la cantidad máxima de metal que se va a extraer utilizando el fluido supercrítico es fundamental ya que, desde el punto de vista ambiental, es parte imprescindible en la descontaminación de efluentes. La cantidad máxima de metal extraído depende de la cantidad de SCF y agente quelante que se emplee en la extracción y de la temperatura y de la presión a la que se puede realizar el proceso, en definitiva depende de la solubilidad del compuesto metálico en el SCF a una temperatura y una presión determinada.³³

Por otro lado, en procesos de síntesis de materiales metal - soporte utilizando los SCF, el estudio de las isotermas de adsorción del precursor metálico sobre el soporte en presencia de un fluido supercrítico es esencial para controlar la cantidad de metal adsorbido sobre el soporte. La concentración del precursor metálico en la fase fluida viene dada por la isoterma de adsorción y está directamente relacionada con la solubilidad del precursor metálico en el SCF. Estos dos aspectos a considerar se estudian más a fondo en los capítulos 3 y 4.

En un sistema binario complejo metálico – SCF, el complejo generalmente posee una volatilidad más baja que el SCF. Además el complejo metálico es muy diferente en masa molecular, tamaño y polaridad con respecto al SCF, así pues, se puede considerar que el

equilibrio de fases de un sistema complejo metálico – SFC es similar al sistema binario formado por un compuesto orgánico de baja volatilidad y un SCF.

Un diagrama representativo PT para una mezcla de un soluto de baja volatilidad en un disolvente viene representado en la figura 1.10. Según la clasificación de diagramas de fases con interferencia de sólido descrita anteriormente, este diagrama entraría dentro de esta clasificación en el diagrama de tipo III-b o F.

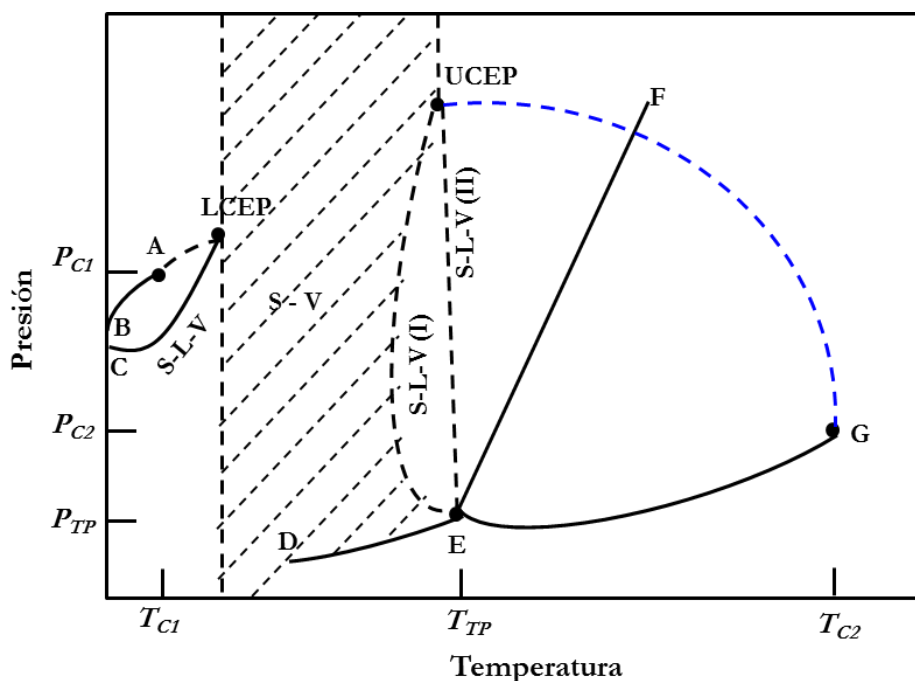


Figura 1.10. Diagrama PT de una mezcla binaria formada por un SCF y una sustancia de baja volatilidad.

En estos sistemas, la temperatura del punto triple (T_{TP}) del componente con menor volatilidad es mucho mayor que la temperatura crítica del disolvente. Las curvas B-A y E-G son las curvas de presión de vapor de los componentes puros. Las curvas terminan en A y G los cuales son los puntos críticos de los componentes puros. El segmento E-F corresponde con la curva del punto de fusión del sólido y la curva D-E corresponde con la curva de sublimación del componente de menor volatilidad. Normalmente, al aumentar la presión aumenta el punto de fusión de la sustancia como se muestra en la figura 1.10 en la línea E-F. Sin embargo, cuando se aumenta la presión del sólido en presencia de otro componente como puede ser en scCO_2 , el punto de fusión disminuye al aumentar la solubilidad del segundo componente en la fase líquida. Este fenómeno es conocido como disminución del punto de fusión.

La curva SLV, sólido – líquido – vapor, puede tener dos formas designadas como SLV (I) y SLV (II) dependiendo de la naturaleza del sistema binario objeto de estudio. En la curva SLV (I), disminuye el punto de fusión hasta una cierta presión por encima de la cual el punto de fusión aumenta de nuevo. En la curva SLV (II), el punto de fusión disminuye siempre al aumentar la presión. Para una mezcla binaria, se observan dos líneas sólido – líquido – vapor (SLV), una de ellas empieza en el punto de fusión normal del componente menos volátil. La curva crítica de la mezcla es interceptada por la línea SLV en dos puntos LCEP y UCEP. Para estas mezclas, el punto LCEP esta generalmente muy cercano al punto crítico del componente puro de mayor volatilidad. La región a la derecha del punto LCEP y a la izquierda de la línea SLV en cuyo final se encuentra el punto UCEP es la región de coexistencia del sólido – vapor. En la región, cercana a los puntos UCEP y LCEP, pequeños cambios en la temperatura y presión provocan un aumento considerable en la solubilidad del componente menos volátil en el SCF. La solubilidad del soluto es mayor en la región alrededor del punto UCEP que en la región cercana al punto LCEP.

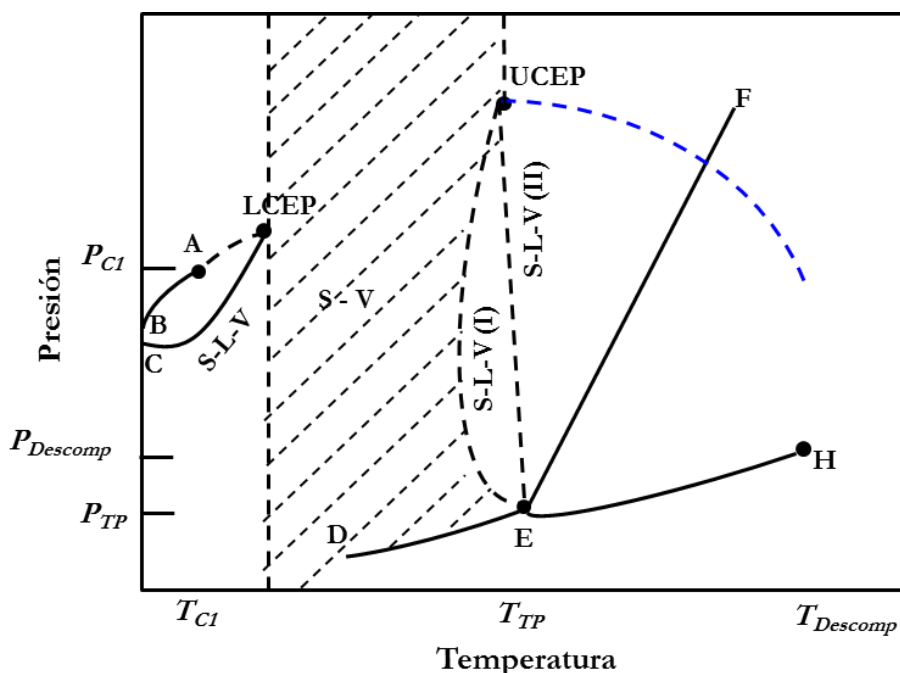


Figura 1.11. Diagrama PT de una mezcla binaria formada por scCO_2 y un compuesto organometálico.

En el caso del sistema binario complejo metálico – scCO_2 , el diagrama de fases se muestra en la figura 1.11. A diferencia de los compuestos orgánicos poco volátiles los complejos metálicos suelen ser inestables a elevadas temperaturas y descomponen antes de alcanzar el punto crítico. En el diagrama PT representado en la figura 1.11, el punto H

corresponde a la temperatura y la presión de descomposición del compuesto metálico que se alcanza antes de llegar su punto crítico. La línea que empieza en el UCEP y que debería acabar en el punto crítico de la sustancia pura menos volátil queda interrumpida por la descomposición de esta sustancia.

Solo existen en la bibliografía unos pocos datos de líneas SLV para complejos metálicos en presencia de SCF. En un estudio reciente Garrido et al.³⁴ han medido la línea SLV para el sistema binario formado por un compuesto organometálico de platino, dimetilciclooctadecionato de Pt (II), Pt(cod)me₂, y CO₂. En este estudio, los datos de presión y temperatura para el complejo de Pt indican que el punto de fusión de éste disminuye cuando aumenta la presión desde 378 K y 0.1 MPa a 360 K y 25.6 MPa. Este comportamiento es típico de este tipo de sistemas en los cuales hay grandes diferencias entre sus componentes tanto en el tamaño, como en la estructura molecular y en las interacciones que se producen entre ellos. A partir de la medida de la curva SLV y el estudio de la solubilidad de este precursor metálico de Pt, se obtienen las condiciones óptimas para llevar a cabo la deposición de Pt en alúmina y usar estos materiales como catalizadores en la oxidación del monóxido de carbono.

1.4. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS Y SU EXTENSIÓN A MEZCLAS

La medida del equilibrio de fases con fluidos supercríticos es laboriosa, por lo que se requieren métodos que permitan realizar predicciones en condiciones distintas de las medidas. El modelado de estos datos con ecuaciones de estado puede ser muy útil en este sentido.

Una ecuación de estado (EOS) es una relación algebraica entre la presión, la temperatura y el volumen, $f(P, T, V) = 0$, capaz de describir las propiedades de una sustancia o mezcla de sustancias.³⁵

Las propiedades de una sustancia en las proximidades de su punto crítico varían considerablemente con la presión y temperatura y son muy difíciles de obtener experimentalmente y de modelar. Las ecuaciones de estado son capaces de considerar estas variaciones en las proximidades del punto crítico y por tanto son capaces de correlacionar y predecir las propiedades termodinámicas de una sustancia o mezcla de sustancias en condiciones experimentales diferentes.

Las ecuaciones de estado más utilizadas para calcular propiedades en la región supercrítica son las ecuaciones de estado cúbicas derivadas de la ecuación de Van der Waals (VdW).³⁶ Esta ecuación describe de forma cualitativa las fases líquido y vapor, las transiciones de fase y los fenómenos críticos. Viene dada por la expresión:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.3)$$

El parámetro b es una corrección debida al volumen ocupado por las propias moléculas, es decir, representa la parte del volumen del sistema que no es accesible a una molécula por la presencia de las otras. El termino $(-a/V_m^2)$ representa las interacciones atractivas entre las moléculas y a es el parámetro energético o cohesivo que está relacionado directamente con las fuerzas intermoleculares.

Los parámetros a y b que aparecen en la ecuación de VdW se pueden obtener mediante dos métodos. El primer método consiste en ajustar los parámetros a y b a la presión de vapor o densidad del líquido o vapor.

El segundo método consiste en obtener estos parámetros aplicando las condiciones del punto crítico:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (1.4)$$

donde A es la energía libre de Helmholtz. Esta condición indica que se ha alcanzado el límite de la estabilidad mecánica.

Evaluando estas derivadas y la ecuación de estado en las condiciones del punto crítico, se obtienen tres ecuaciones que relacionan a a , b , T_c , P_c , V_c . Normalmente V_c no está siempre disponible, por tanto puede ser despreciado y resolver la ecuación para a y b en función de T_c , P_c , quedando:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}; \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (1.5)$$

En la ecuación de VdW, los parámetros a y b son constantes e independientes de la temperatura. Otras ecuaciones de estado derivadas de la ecuación de VdW introducen parámetros dependientes de la temperatura que deben ser evaluados en todo el rango de temperatura.

La ecuación de VdW es un modelo sencillo que incorpora algunas correcciones de las interacciones moleculares a la ley de los gases ideales. Sin embargo, predice un valor del factor de compresibilidad crítico ($Z_c = 0.375$) demasiado elevado. Además, tampoco es capaz de predecir de manera adecuada las presiones de vapor en las proximidades del punto crítico. Ecuaciones de estado posteriores a ésta modifican los términos atractivos y repulsivos de la VdW obteniendo una mejor aproximación de la presión de vapor y los volúmenes molares.

Entre las ecuaciones de estado cúbicas más utilizadas se encuentran las de Redlich – Kwong (RK),³⁷ Soave – Redlich – Kwong (SRK)³⁸ y Peng – Robinson (PR).³⁹

- ***Ecuación de estado de Redlich – Kwong***

Redlich y Kwong en 1949 modificaron la ecuación de VdW, introduciendo una dependencia con la temperatura en el parámetro energético $a(T)$, a la vez que modificaron la dependencia con el volumen del término atractivo. Esta modificación es muy importante porque desde entonces, se abrió un nuevo camino para mejorar la descripción de las propiedades que depende de la temperatura.³⁷

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (1.6)$$

Los parámetros $a(T)$ y b son función de los parámetros críticos según las expresiones:

$$a(T) = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(T); \quad b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (1.7)$$

donde $\alpha(T) = 1/\sqrt{T_r}$, siendo T_r la temperatura reducida, $T_r = T/T_c$. En las expresiones anteriores se utilizan los valores $\Omega_a = 0.42784$ y $\Omega_b = 0.08664$ obtenidos de aplicar las condiciones del punto crítico a la ecuación de estado de RK.

Utilizando la ecuación de estado de RK se obtiene un factor de compresibilidad crítico, $Z_c = 0.333$, pero todavía la descripción de la presión de vapor y de las densidades de los líquidos no es muy buena.

- ***Ecuación de estado de Soave – Redlich – Kwong***

Soave vuelve a modificar la dependencia del parámetro a con la temperatura de la ecuación RK e introduce el factor acéntrico, ω , en la modificación.³⁸ Este factor fue introducido por Pitzer, y se define como:

$$\omega = -(\log_{10}(P_r^{sat})_{T_r=0.7} + 1) \quad (1.8)$$

$$P_r^{sat} = (P_r^{sat} / P_c) \quad (1.9)$$

Este parámetro, relacionado directamente con la pendiente de la presión de vapor del fluido, describe las desviaciones de la presión respecto de fluidos moleculares esféricos. Con ello se consigue mejorar la representación de la presión de vapor de un fluido y predecir el equilibrio líquido – vapor a presiones moderadas y altas para líquidos no polares. La modificación fue introducida en el parámetro $\alpha(T)$:

$$\alpha(T) = [1 + (0.480 + 1.57\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (1.10)$$

Esta modificación se conoce como la ecuación de estado de Soave – Redlich – Kwong.

• *Ecuación de estado de Peng – Robinson*

Peng y Robinson utilizan una dependencia del volumen para la parte atractiva ligeramente distinta a la de RK que mejora los volúmenes molares de los líquidos. El valor de Z_c para esta ecuación es 0.307, más próximo a los valores experimentales.³⁹

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (1.11)$$

Como antes $\alpha(T)$ y b siguen las expresiones dadas en (1.7) con $\Omega_a = 0.457235$ y $\Omega_b = 0.077796$. Ahora $\alpha(T)$ se define de la siguiente forma:

$$\alpha(T) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (1.12)$$

Las ecuaciones de PR y de SRK son ampliamente utilizadas ya que inicialmente no se necesita demasiada información, sólo las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada componente, para calcular los parámetros a y b y además no requieren mucho tiempo cálculo. Sin embargo, estas ecuaciones tienen algunas restricciones, no representan correctamente la región crítica y la descripción de la presión de vapor no es muy exacta a valores menores de 10 Torr.

• **Extensión de las ecuaciones cúbicas de estado a mezclas**

Las ecuaciones de estado formuladas anteriormente para un componente puro se pueden extender al caso de mezclas de varios componentes. Para ello en la mayoría de los casos se asume el modelo de un componente puro considerando que la mezcla se comporta como un único componente. De esta manera, la ecuación de estado se hace válida tanto para los componentes puros por separado como para una mezcla. Los parámetros de mezcla necesarios para poder aplicar la EOS se calculan haciendo uso de las reglas de mezcla. La regla más utilizada es la regla de un fluido de Van der Waals o regla de mezcla clásica.

La regla de mezcla relacionan los parámetros de la mezcla, a , y b con los parámetros, a_{ii} , y b_{ii} , de los componentes puros y la composición, x_i , a través de:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1.13)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (1.14)$$

donde los subíndices i y j representan los componentes de la mezcla.

Además de estas expresiones, se requieren reglas de combinación que expresen los términos a_{ij} en función de parámetros de los componentes puros, a_{ii} , b_{ii} . Las reglas de combinación mas utilizadas son las siguientes:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (1.15)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj}) (1 - \delta_{ij}) \quad (1.16)$$

donde $k_{ij} = k_{ji}$ y $\delta_{ij} = \delta_{ji}$ son los parámetros de interacción binaria obtenidos de ajustar los datos experimentales de equilibrio líquido – vapor. Los valores de los parámetros k_{ij} y δ_{ij} son generalmente pequeños y en valor absoluto mucho menores que 1. El parámetro k_{ij} se asocia con las interacciones moleculares entre pares de moléculas de distinta especie. El parámetro de interacción binaria, δ_{ij} se asocia al volumen libre y está relacionado con la mayor o menor compresibilidad de las moléculas. Si δ_{ij} es igual a cero, en estos casos tenemos la regla de mezcla lineal para el parámetro b que viene dada por la siguiente ecuación:

$$b = \sum_i x_{ii} b_{ii} \quad (1.17)$$

1.5. FABRICACIÓN DE MATERIALES EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Como se describe en los apartados anteriores, los fluidos supercríticos presentan propiedades intermedias entre los líquidos y los gases, ofreciendo la oportunidad de modificar y manipular algunas de sus propiedades tales como la densidad, la viscosidad, la difusividad y la tensión superficial con pequeños cambios de presión y temperatura. Estas propiedades tienen especial relevancia en procesos de fabricación de materiales en fluidos supercríticos y permiten controlar los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales bien para formar nanopartículas, nanohilos, nanofibras y/o películas. Estos materiales nanoestructurados están recibiendo mucha atención en estos últimos años ya que se pueden emplear en multitud de aplicaciones.

Combinando las propiedades químico – físicas de los SCF, se pueden desarrollar procesos donde los SCF actúan como medio de reacción para sintetizar partículas, materiales porosos, polímeros y procesos de modificación de superficies.^{40,41} También en este área el SCF más utilizado es el dióxido de carbono ya que presenta propiedades químico – físicas apropiadas para la síntesis de materiales y además no es tóxico, ni inflamable y es muy abundante, de bajo coste y benigno para el medio ambiente. La mayoría de los procesos que se describen a continuación utilizan como fluido supercrítico el dióxido de carbono.⁴¹⁻⁴⁴

Los métodos de fabricación de materiales en fluidos supercríticos se pueden clasificar en reactivos y no reactivos, dependiendo de si la fabricación del material se realiza mediante una reacción química o una transformación física. De entre todos ellos, en este apartado se revisan en mayor profundidad los procesos reactivos que son los que se han llevado a cabo en este trabajo. El elevado grado de control de las distintas variables de operación cuando se utilizan los SCF permite la formación de materiales macro y/o nanoestructurados como se revisa a continuación.

1.5.1. Fabricación de materiales en fluidos supercríticos mediante transformación física

En los procesos de fabricación de materiales nanoestructurados mediante transformación física, el SCF puede actuar como disolvente, como anti – disolvente o como soluto. Los procesos de precipitación han sido revisados por Jung y Perrut.⁴⁵ Los procesos más conocidos, estudiados y utilizados tanto a nivel industrial como a escala laboratorio cuando el SCF actúa como disolvente son la micronización de nanomateriales mediante

precipitación por una despresurización rápida, RESS (*Rapid Expansion of Supercritical Solutions*) o la fabricación mediante impregnación en fluidos supercríticos. Si el SCF actúa como anti – disolvente, el proceso físico más conocido para sintetizar materiales es mediante precipitación por efecto anti – disolvente, SAS (*Supercritical Anti – Solvent*).^{15,42} Algunos autores, además consideran el proceso de secado de geles en condiciones supercríticas, SCD (*Supercritical Drying*), comúnmente utilizado para la fabricación de aerogeles, como un proceso de fabricación de nanomateriales mediante transformación física. En la presente tesis, este último proceso se trata independientemente en el capítulo 7, y se profundiza en el proceso Sol – Gel en fluidos supercríticos.

Uno de los métodos más sencillos para fabricar materiales compuestos mediante una transformación física en la cual el SCF actúa como disolvente es el proceso de impregnación en fluidos supercríticos. Este proceso implica una etapa de disolución del soluto en el SCF y posteriormente otra etapa de adsorción y/o impregnación del compuesto disuelto sobre el material sólido o adsorbente. La cantidad de soluto impregnado sobre el material sólido viene definida por la isoterma de adsorción que describe el proceso. Por tanto, la concentración de soluto disuelto en la fase supercrítica disminuye hasta alcanzar el equilibrio. En la siguiente etapa del proceso, se lleva a cabo la despresurización del sistema, en la cual el soluto adsorbido junto con la cantidad de soluto que precipita por la disminución de la presión está gobernada por la isoterma de adsorción del sistema soluto – material sólido – SCF. Este proceso de impregnación en SCF es uno de los métodos más utilizados en la industria textil ya que la utilización de scCO_2 elimina los problemas ambientales que generaba el uso de disolventes tóxicos para la disolución de pigmentos e impregnación de los mismos en tejidos y fibras textiles.^{46,47} Otro de los campos más importantes donde la impregnación en scCO_2 se ha desarrollado con mayor interés en estos últimos años es la industria farmacéutica. En este caso, el fármaco disuelto en scCO_2 se adsorbe sobre un aerogel o un polímero quedando atrapado y sin restos residuales de disolvente ya que el CO_2 se elimina durante la despresurización.⁴⁸

La técnica RESS es otro de los métodos mencionados donde el scCO_2 actúa como disolvente. En este caso, el scCO_2 se encuentra saturado con el sólido disuelto en él y se produce una rápida expansión de esta disolución provocada por una disminución brusca de la presión y produciéndose la formación de pequeñas partículas del sólido que estaba disuelto por precipitación. La morfología de las partículas obtenidas, cristalina o amorfa, depende de la naturaleza química del compuesto precipitado y de las condiciones del proceso:

temperatura, presión, caída de presión, tiempo de residencia, solubilidad del compuesto en scCO_2 , interacción del soluto con el CO_2 , disminución de la densidad del scCO_2 , etc. Una despresurización muy rápida debería asegurar la obtención de partículas de escala micro y nanométrica.^{41,49} El potencial de esta técnica para la síntesis de nanopartículas es muy interesante pero posee importantes inconvenientes ya que es difícil controlar el tamaño de las partículas precipitadas y la posibilidad de agregación de las partículas en la precipitación es bastante frecuente. Una modificación de esta técnica es la conocida como RESOLV (*Rapid Expansion of a Supercritical Solution into a Liquid Solvent*) en la que la expansión se produce sobre un disolvente líquido en vez de en scCO_2 . Esta técnica es más efectiva para producir nanopartículas ya que la precipitación sobre un disolvente líquido puede permitir la estabilización de las partículas previniendo la agregación de las mismas. Sin embargo, el uso de un disolvente líquido dificulta la recuperación de las partículas libres de disolvente.

Los principales métodos utilizados en tecnología supercrítica para la fabricación de materiales cuando el SCF actúa como anti – disolvente son la generación de partículas a partir de una disolución saturada con un gas, PGSS (*Particles from Gas – Saturated Solutions*), y la técnica SAS.

La primera de estas técnicas, PGSS se basa en la despresurización de una mezcla formada por un gas denso que se encuentra disuelto en un líquido que puede ser una disolución de un compuesto sólido o una suspensión y por rápida expansión disminuyendo la presión hasta alcanzar la presión atmosférica provoca la generación de partículas.⁴⁰ Esta técnica posee algunas ventajas respecto a la técnica RESS ya que se puede controlar mejor la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas modificando los parámetros que influyen en el proceso como la temperatura, la presión y la composición de la mezcla.⁵⁰

El segundo método en el cual el SCF tiene un efecto anti – disolvente es la precipitación de partículas mediante SAS. Esta técnica se basa en la capacidad del SCF, en particular el scCO_2 , de disolverse en disolventes orgánicos líquidos causando la precipitación de un soluto que estaba previamente disuelto en dicho disolvente orgánico. La solubilidad del sólido a precipitar debe ser limitada o nula en scCO_2 . Cuando se produce el contacto del scCO_2 con la disolución, el CO_2 se difunde rápidamente y la densidad de la mezcla CO_2 – disolvente líquido disminuye. En general, el poder de solvatación del líquido es proporcional a su densidad, y por tanto la solubilidad del sólido disuelto en el líquido disminuye súbitamente provocando la precipitación de las partículas.^{15,49} Existen muchos factores que influyen en el proceso de precipitación de las partículas, en la formación de agregados, en el

tamaño de las partículas obtenidas y en la morfología como son la temperatura, la presión, el flujo de CO₂ (si el modo de operación es en semi – continuo), la composición de la mezcla, las propiedades químicas y físicas del soluto disuelto y del disolvente líquido y el comportamiento del sistema ternario que se forma entre el soluto – disolvente líquido – scCO₂. Además, el diseño del inyector de scCO₂, del mezclador y del precipitador es crucial a la hora de optimizar el proceso. La distribución del tamaño de las partículas que se obtienen depende entre otros factores del modo de adicionar el scCO₂ y de si el proceso es *batch* (proceso *Gas Anti – Solvent*, GAS) o en modo semi – continuo.⁴¹

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos estudios de síntesis de materiales mediante la técnica SAS. En los últimos años muchos autores han explorado la combinación de las propiedades de los fluidos supercríticos y el diseño y preparación de micro y nanopartículas mediante la técnica SAS. Jung y Perrut⁴⁵ y Reverchon⁵¹ han explorado el uso de scCO₂ como agente anti – disolvente. Esta técnica se ha utilizado para la precipitación de micro y nanopartículas orgánicas e inorgánicas. Reverchon et al.⁵²⁻⁵⁴ han sintetizado nanopartículas de acetato de Y, de acetato de Sm y acetato de Nd mediante micronización SAS utilizando como disolventes líquidos dimetilsulfóxido (DMSO) y N-metil-2-pirrolidona (NMP). Las partículas que han obtenido mediante esta técnica a 313 K y 15.0 MPa, poseen un diámetro de alrededor de 100 – 120 nm.

La precipitación de partículas mediante SAS posee ventajas similares a los procesos anteriormente descritos RESS y PGSS con respecto a las técnicas convencionales, permitiendo controlar la morfología, el tamaño y la distribución de tamaños de las partículas obtenidas mediante modificaciones de los parámetros de operación como la temperatura, la presión, etc, anteriormente mencionados. Sin embargo, posee ciertos inconvenientes ya que la complejidad del sistema disolvente – soluto – SCF dificulta conocer el comportamiento termodinámico y el diagrama de fases del sistema binario o ternario que forman lo que conlleva la dificultad de trasladar estos procesos desde el laboratorio a escala piloto o industrial. Incluso en algunos casos, la eliminación del disolvente no es completa y el diseño del dispositivo experimental y las condiciones de operación deben ser optimizados.⁵⁵

En general, con estas técnicas se obtienen micro y nanopartículas, aunque en determinadas condiciones se han llegado a obtener nanofibras, nanohilos así como otras estructuras más o menos complejas. En función de las características de los materiales composición, morfología, tamaño, etc., que se quieran sintetizar se debe seleccionar la

técnica más adecuada. En todas ellas el estudio termodinámico de las mezclas de disolvente o soluto o ambos con el SCF es necesario para el perfecto desarrollo de esta tecnología.

Una revisión exhaustiva de los sistemas precipitados por estas técnicas excede de las pretensiones de este trabajo, por tanto a continuación nos centraremos en los procesos reactivos en SCF.

1.5.2. *Fabricación de materiales en fluidos supercríticos mediante reacción química*

En los casos en los cuales los SCF actúan como medio de reacción en la síntesis de materiales, ya sean materiales compuestos, partículas soportadas, películas metálicas, nanohilos o nanofibras, semiconductores u óxidos metálicos, etc., el SCF actúa como disolvente. Los métodos reactivos más comúnmente utilizados son la síntesis hidrotermal en agua supercrítica, el uso de microemulsiones de H₂O en CO₂ como nano-reactores en la síntesis de nanopartículas, la síntesis de nanomateriales soportados mediante la técnica de deposición supercrítica (*Supercritical Fluid Deposition*, SCFD) y el proceso Sol – Gel en SCF.

1.5.2.1. *Síntesis de nanopartículas en agua supercrítica*

El proceso de síntesis hidrotermal de un material se asemeja a un proceso geotérmico natural en el cual una disolución acuosa de una sal metálica al aumentar la temperatura genera hidróxidos y óxidos metálicos.⁵⁶ El agua supercrítica es un excelente medio para llevar a cabo este tipo de reacciones de descomposición ya que permite variar el equilibrio de reacción de un proceso modificando su constante dieléctrica y su densidad con cambios de presión y temperatura. Las partículas o materiales sintetizados deben ser insolubles en agua. El scH₂O permite obtener rendimientos de reacción elevados y obtener partículas de tamaño nanométrico.

El proceso de síntesis en agua supercrítica consiste en la disolución de una sal metálica en agua que es llevada a la presión y temperatura deseadas. En un mezclador se combina la disolución de la sal o sales metálicas con agua supercrítica y la elevada temperatura de ésta provoca un rápido calentamiento de la disolución y como consecuencia se produce la reacción de hidrólisis. El producto de la reacción de hidrólisis es un material sólido insoluble en agua que precipita. Después de producirse la reacción se enfría el reactor y se recogen las partículas obtenidas de la reacción. Este proceso se puede llevar a cabo en un reactor en modo estático o *batch*, aunque requiere de tiempos de reacción muy largos, o en un reactor de

flujo operando en continuo. Con este método se pueden obtener nanopartículas de óxidos metálicos, aunque añadiendo H_2 al scH_2O con la que es miscible se han conseguido producir nanopartículas metálicas.⁵⁷

Una de las aplicaciones más interesantes del scH_2O es su utilización en la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos en reactores continuos. Con esta técnica se han producido diversos óxidos metálicos que se utilizan como catalizadores, materiales magnéticos o en baterías, por mencionar algunas de sus aplicaciones. Los nanomateriales exhiben propiedades muy interesantes, que pueden ser diferentes de las de los materiales formados por partículas de mayor tamaño. Las propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas de un material son sensibles a efectos de tamaño. Debido a su elevada razón superficie-volumen, las nanopartículas son muy eficientes en el campo de la catálisis.

Los Profesores Arai y Adschiri de la Universidad de Tohoku (Japón), fueron pioneros en este campo. Han desarrollado un reactor de flujo para producir nanopartículas de óxidos metálicos en agua supercrítica utilizando como precursores disoluciones acuosas de nitratos metálicos. Entre los materiales producidos se encuentran los óxidos sencillos de Ce, Fe, Co, Zr, Ni, Ti, Zn, bohemita ($AlO(OH)$) y óxidos mixtos como $(BaO \cdot 6Fe_2O_3)$, $(K_2O \cdot 6TiO_2)$, $LiCoO_2$ y YAG:Tb $((Y_{2.7}Tb_{0.3})Al_5O_{12})$.⁵⁸⁻⁶²

Cabañas et al.⁶³⁻⁶⁵ han sintetizado nanopartículas de soluciones sólidas de $Ce_1 - xZr_xO_2$ mediante síntesis hidrotermal en scH_2O utilizando un reactor de flujo de pequeñas dimensiones a partir de disoluciones acuosas de nitrato amónico de Ce y acetato de Zr. La utilización de un reactor de flujo operando en continuo permite controlar las condiciones de síntesis mejor que si se trata de un reactor estático obteniendo partículas de tamaños entre 3 – 7 nm. Tras calcinar a 1273 K durante 1 hora el material, obtuvieron partículas de 145 nm. Otras partículas obtenidas por estos autores mediante síntesis hidrotermal en scH_2O fueron Fe_3O_4 y mezclas de óxidos de Fe – Ni – Zn. En todos los casos, obtuvieron partículas cristalinas con diámetros menores de 100 nm. Otros óxidos metálicos como Cu_2O , TiO_2 , ZnO, ZrO, CeO también se han obtenido mediante esta técnica.^{41,43}

En todos estos estudios los autores investigan los parámetros que influyen en este proceso de síntesis como son la solubilidad del precursor o sal metálica en scH_2O y su dependencia con el pH y la temperatura, la concentración inicial de sal, la temperatura y la rampa de calentamiento en el reactor y el tiempo de residencia en el reactor si se trata de un reactor de flujo. Todos estos parámetros pueden modificar el tamaño de las nanopartículas

resultantes de la reacción de hidrólisis. Por otro lado, esta técnica de síntesis de nanopartículas requiere de unas condiciones de reacción cercanas a la temperatura y presión crítica del agua y por tanto el material con el que se fabrica el reactor y el dispositivo experimental debe de soportar temperaturas y presiones muy elevadas. Además el scH_2O es un agente oxidante muy fuerte y su elevada temperatura crítica no permite trabajar con componentes que no sean estables a estas temperaturas.

1.5.2.2. Microemulsiones de H_2O en CO_2

Las microemulsiones de H_2O en CO_2 se pueden utilizar como nano-reactores en la síntesis de nanopartículas. Estos nano-reactores consisten en un surfactante o tensioactivo que estabiliza una fase acuosa de tamaño nanométrico dispersos en una fase continua de scCO_2 . La fase acuosa contiene el reactivo, que en el caso de síntesis de nanopartículas metálicas corresponde con el precursor metálico. Esta técnica posee la gran ventaja de poder utilizar precursores metálicos solubles en agua tales como los nitratos metálicos. Por el contrario, un inconveniente encontrado es que los surfactantes utilizados convencionalmente no son solubles en scCO_2 y por tanto se requiere del uso de nuevos surfactantes fluorados capaces de disolverse en scCO_2 . Los surfactantes en la microemulsión no solo actúan como estabilizantes si no también actúan como auténticos reactores creando una pared entre la fase scCO_2 y la fase acuosa donde se encuentra disuelto el precursor y donde se lleva a cabo la reducción del precursor formándose las nanopartículas. Los surfactantes actúan como separadores de fases y el tamaño de las partículas generadas está restringido al diámetro de la micela que forman las moléculas de surfactante. Este diámetro se puede alterar modificando los parámetros del proceso tales como la presión de scCO_2 , la temperatura o el ratio H_2O :surfactante.^{41,43}

La formación de micelas inversas H_2O - CO_2 fue investigada por Holmes et al.⁶⁶ En este estudio utilizan una celda de visión de alta presión en la cual introducen el surfactante perfluoropolieter de amonio (PFPE- NH_4) y una disolución de nitrato de Cd ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$). Se añade CO_2 hasta alcanzar 318 K y 34.5 MPa con agitación constante para formar una microemulsión. A esta mezcla se añade la cantidad estequiométrica de sulfuro de sodio (Na_2S) mediante una válvula de 6 vías y se forman partículas de CdS que distinguen inmediatamente por la aparición de turbidez en la interior de la celda de visión. Las nanopartículas obtenidas poseen tamaños entre 0.9 – 1.8 nm.

Ji et al.⁶⁷ han sintetizado nanopartículas de plata a partir de la microemulsión formada por un surfactante, bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (AOT), y un co-surfactante fluorado, fosfato de perfluoropolieter (PFPE-PO₄). El precursor metálico utilizado es nitrato de plata, AgNO₃. Se forma una microemulsión al añadir CO₂ y alcanzar 318 K y 40.0 MPa en una celda de visión de alta presión. Posteriormente, se inyecta una cantidad de disolución del agente reductor directamente a la celda. Obtuvieron partículas de Ag de 5 – 15 nm.

Una de las limitaciones encontradas, desde el punto de vista industrial, en la síntesis de nanopartículas mediante micelas inversas formando microemulsiones H₂O-CO₂ es que el proceso se lleva a cabo en modo estático o *batch* lo que impide fabricar grandes cantidades de este material en cada experimento.

1.5.2.3. Deposición de metales y óxidos metálicos en fluidos supercríticos

La técnica de deposición en fluidos supercríticos (*Supercritical Fluid Deposition*, SCFD) es uno de los métodos más utilizados actualmente para preparar o fabricar nanomateriales soportados o películas. Los materiales soportados nanoestructurados que se pueden sintetizar suelen ser metales u óxidos metálicos y recogen varias morfologías: nanopartículas, nanohilos o películas sobre un sustrato orgánico o inorgánico y sus aplicaciones más interesantes están relacionadas con catálisis, microelectrónica y óptica.⁶⁸⁻⁷⁰ De estas tres aplicaciones en la que más se utilizan los materiales nanoestructurados soportados sintetizados mediante deposición supercrítica es en catálisis, ya que esta técnica ofrece múltiples ventajas a la hora de depositar nanopartículas metálicas u óxidos metálicos sobre soportes. Los soportes proporcionan elevadas áreas superficiales que ayudan a estabilizar las partículas depositadas confiriendo a estos materiales características muy interesantes para su uso como catalizadores.

Los soportes utilizados en la preparación de los materiales compuestos de aplicación catalítica tienen una gran importancia ya que juegan un papel muy importante durante la reacción al permitir el transporte de los reactivos a través de ellos para que se produzca la catálisis. La actividad catalítica no depende solo de los soportes, si no fundamentalmente del compuesto catalíticamente activo depositado, la cantidad y el tamaño y distribución del mismo en el soporte. Estos factores son difícilmente controlables utilizando las técnicas de síntesis convencionales. Sin embargo, en la deposición supercrítica donde se reemplaza el disolvente líquido utilizado tradicionalmente por un SCF, en la mayoría de los casos scCO₂, la posibilidad de controlar el proceso de síntesis aumenta gracias a las propiedades físico-químicas del fluido.

Como se ha mencionado al comienzo de este capítulo, las propiedades de transporte que posee un SCF, su elevada difusividad, baja viscosidad, la facilidad de modificar su densidad, su poder de solvatación, la facilidad de eliminación sin dejar residuos como ocurre en el caso del scCO_2 , hacen de los SCF buenos disolventes para compuestos orgánicos u organometálicos. Además de mejorar la penetración del compuesto disuelto en ellos a través de matrices sólidas complejas, favoreciendo la transferencia de masa desde la fase fluida hacia el sustrato, su uso evita el colapso de la estructura porosa del sustrato debido a las fuerzas capilares que pueden ocurrir en el interior de su estructura al utilizar un disolvente líquido.

Cuando el sustrato o soporte es un polímero, la capacidad del scCO_2 de disolverse en el polímero favorece el hinchamiento y la movilidad de las cadenas del polímero posibilitando la incorporación del precursor metálico o soluto en su interior. La combinación de partículas inorgánicas en sustratos orgánicos como los polímeros posibilita la creación de nuevos materiales compuestos con nuevas funciones que no existían anteriormente con los materiales orgánicos e inorgánicos por separado.⁷⁰

Watkins et al.²⁴ fueron pioneros en la utilización de esta técnica para depositar partículas metálicas de Pt en el interior de un sustrato polimérico en scCO_2 . En este caso, disolvieron un precursor de Pt, dimetil-(1,5-ciclooctadienoato) de Pt (II), en scCO_2 y éste fue impregnado sobre películas de polimetilpenteno (PMP) y politetrafluoroetileno (PTFE) a 353 K y 15.5 MPa durante 4 horas en scCO_2 . Posteriormente, llevaron a cabo la descomposición del precursor de Pt mediante descomposición térmica en scCO_2 , mediante reducción en mezcla H_2/scCO_2 y mediante reducción en H_2 a alta presión. Obtuvieron partículas discretas de Pt distribuidas uniformemente por la matriz polimérica con diferentes tamaños según el procedimiento de descomposición utilizado. Con H_2 a 333 K y a alta presión, 7.0 MPa, obtuvieron partículas de 15 nm, con mezcla H_2/scCO_2 a 353 K y 15.5 MPa obtuvieron partículas discretas de hasta 50 nm y mediante descomposición térmica en scCO_2 a 413 K y 26.5 MPa obtuvieron agregados de partículas de Pt de alrededor de 50 nm. Obtuvieron de esta forma materiales compuestos metal – polímero.

Trabajos posteriores del grupo del Profesor Watkins de la Universidad de Massachusetts (USA) han aplicado esta técnica para depositar láminas de diferentes metales sobre distintos soportes.

Aplicando esta técnica han obtenido láminas de Pd de elevada pureza depositadas sobre obleas de Si por impregnación y descomposición de distintos precursores de Pd;

(hexafluoroacetilacetato de Pd (II), Pd(hfac)₂; π -alil-(2,4-pentanodionato) de Pd (II), π -(C₃H₅)Pd(acac); y π -2-metilalil-(ciclopentadienil) de Pd (II), cpPd(π -C₄H₇), a 313 – 353 K y 10.0 – 14.0 MPa, y posterior reducción en exceso de H₂ en scCO₂ a 333 K.⁷¹

Así mismo, Blackburn et al.^{9,72} han depositado láminas de Cu y Ni sobre Si mediante reducción del precursor organometálico correspondiente con H₂ en scCO₂. El precursor de Ni, bis(ciclopentadienilo) de Ni (II), Ni(cp)₂, fue depositado por reducción a 333 K y el Cu fue depositado a partir de precursores organometálicos de Cu (I) y (II) por reducción en H₂/scCO₂. Hunde et al.⁷³ han depositado láminas de Co y Ni a partir de la reducción de sus correspondientes precursores: cobaltoceno (Co(cp)₂) y niqueloceno (Ni(cp)₂). Han obtenido láminas de elevada pureza sin restos de ligando sin reducir. O'Neil et al.⁷⁴ depositaron películas de Ru en scCO₂ sobre obleas de silicio y obleas de Ta/Si a temperaturas entre 450 – 573 K y 20.0 – 25.0 MPa. Recientemente estos mismos autores han depositado láminas de HfO₂, CeO₂, ZrO₂ y TiO₂ por reacción de tetrametilheptanodionatos de Hf (IV), Ce (IV) y Zr (IV) y bis(tetrametilheptanodionato) diisopropoxido de Ti (IV), Ti(tmhd)₂(iOPr)₂, en CO₂/H₂O.⁷⁵

Las principales etapas que intervienen en la técnica de deposición en fluidos supercríticos son:

1. Disolución del precursor metálico en el SCF
2. Adsorción del precursor metálico desde la fase fluida en la que está disuelto hacia el sustrato
3. Conversión del precursor metálico adsorbido sobre el sustrato a su forma metálica

La primera etapa en SCFD consiste en la disolución del precursor metálico en scCO₂. En primer lugar, es importante la elección de un precursor tal que el scCO₂ sea capaz de disolverlo en cantidad suficiente. En este caso, para la deposición de metales los precursores solubles en scCO₂ son los complejos metálicos tales como quelatos metálicos y compuestos organometálicos. Existe una gran variedad de complejos metálicos con diferentes tipos de ligandos con mayor o menor solubilidad en scCO₂.⁷⁶⁻⁷⁸

En el capítulo 3 de esta tesis se desarrolla en profundidad el estudio del equilibrio de fases de las mezclas binarias de un compuesto organometálico y un SCF, los factores que influyen en el proceso de disolución, la relación entre la presión de vapor del sólido y su solubilidad en el scCO₂, el poder de solvatación del SCF, el efecto de la densidad del scCO₂, de la temperatura y de la presión, etc. También se presenta una amplia revisión bibliográfica

sobre la determinación de la solubilidad de diferentes compuestos organometálicos en scCO_2 y la dependencia de ésta con el tipo de ligando, las interacciones que se producen entre las moléculas de CO_2 y el compuesto disuelto que permiten explicar la mayor o menor solubilidad de los mismos. A su vez, se describe el modelado de los datos experimentales obtenidos mediante ecuaciones semi – empíricas y que relacionan la solubilidad del compuesto en scCO_2 con la densidad del fluido supercrítico.

La segunda etapa en SCFD es la adsorción del precursor metálico sobre un sustrato. En catálisis, se requiere que los soportes o sustratos posean una elevada área superficial, por tanto los candidatos más adecuados para esta aplicación son los soportes inorgánicos porosos tales como aerogeles de sílice o de carbono, sílice mesoporosa tipo SBA-15 o MCM-41, carbón activo o nanotubos de carbono. Sobre estos sustratos, de elevada área superficial, el precursor metálico se adsorbe en su superficie y en la superficie del interior de los poros, gobernado por el equilibrio termodinámico del proceso de adsorción – desorción. En aplicaciones de microelectrónica se utilizan obleas de Si con patrones grabados de dimensiones nanométricas.

En un proceso de adsorción – desorción, la cantidad de precursor organometálico o soluto que se adsorbe está directamente relacionada con la isoterma de adsorción que rige el proceso. Se puede controlar la cantidad de metal depositado, estudiando el comportamiento termodinámico del sistema precursor metálico – soporte – scCO_2 mediante las isotermas de adsorción. La adsorción del compuesto metálico sobre el soporte en un SCF es un proceso muy complejo ya que hay que tener en cuenta no solo las interacciones entre el soluto y el sustrato, si no también las interacciones entre el soluto y el SCF, es decir aquellas que determinan su solubilidad, y la posible competencia entre el soluto y el SCF por adsorberse en los sitios activos del soporte. Este proceso se explica con más detalle en el capítulo 4 de esta tesis, desde el fundamento básico en el proceso de adsorción de un gas puro, hasta la complejidad del proceso cuando en éste interviene un SCF, junto con las ecuaciones más utilizadas para el modelado de los datos experimentales para intentar predecir el comportamiento termodinámico del proceso.

La tercera etapa en SCFD consiste en la conversión del metal del complejo que se usa como precursor a su forma metálica elemental o al óxido. Las características del material final obtenido, como la morfología (nanopartículas, películas o nanohilos), el tamaño, su distribución por la matriz del soporte, etc., dependen en gran medida del proceso de conversión que se utilice para obtener la especie deseada. La cantidad de metal u óxido

metálico depositado depende fundamentalmente de la cantidad de precursor metálico adsorbido sobre el sustrato, y también va a condicionar la morfología y funcionalidad del material producido.

Los distintos métodos de conversión del precursor metálico son: (1) descomposición térmica del precursor a alta presión en scCO_2 ; (2) descomposición con un agente reductor como el H_2 o un alcohol en scCO_2 ; (3) reducción química con H_2 puro a alta presión; (4) descomposición térmica a presión atmosférica en atmósfera controlada: O_2 , N_2 o H_2 .

El resultado de la descomposición del precursor metálico depende de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso, el medio de descomposición, N_2 , H_2 etc., y del soporte. Dependiendo del ajuste de estos parámetros puede ocurrir: la completa conversión del precursor a la forma metálica o al óxido o en el extremo opuesto, el precursor adsorbido en el soporte puede sublimar completa o parcialmente y el precursor puede descomponer sin llegar a obtener la especie metálica.

Saquin et al.^{79,80} han estudiado distintos métodos para la descomposición del precursor de Pt, $\text{Pt}(\text{cod})(\text{me})_2$, adsorbido sobre un aerogel de carbono a 353 K y 22.7 MPa durante 24 horas. Estos autores han probado la reducción del precursor metálico a Pt mediante descomposición térmica a presión atmosférica en atmósfera de N_2 , descomposición térmica en scCO_2 , reducción del precursor metálico con H_2 en scCO_2 y reducción del precursor con H_2 a baja presión. De este estudio concluyen que cuando el precursor de Pt adsorbido sobre el soporte se descompone mediante reducción en atmósfera inerte a baja presión, el crecimiento de las partículas de Pt está controlado por la difusión del precursor metálico resultando partículas esféricas de pequeño tamaño alrededor de 1 nm. Cuando la descomposición del precursor adsorbido se lleva a cabo en scCO_2 se produce un mecanismo adicional de descomposición y crecimiento de las partículas de Pt debido al precursor adsorbido y a la difusión desde la fase fluida de moléculas de precursor hacia los sitios vacíos del soporte que se han producido por la descomposición del precursor obteniéndose partículas de mayor tamaño. En la descomposición del precursor por reducción en H_2/scCO_2 , se reduce el precursor y las partículas de Pt actúan como catalizadores de la propia reducción de las moléculas de precursor convirtiéndose en sitios activos para la nucleación y generando normalmente películas metálicas. Resulta evidente como controlando las condiciones de descomposición del precursor junto con la cantidad de precursor adsorbido se pueden obtener desde nanopartículas hasta láminas metálicas.

Zhang et al.⁸¹ han estudiado diferentes temperaturas de reducción para la descomposición del precursor de Ru, bis(tetrametilheptanodionato) (ciclooctadieno) de Ru (II), Ru(cod)(tmhd)₂, impregnado en aerogeles de carbono a 353 K y 27.6 MPa. La temperatura de descomposición en atmósfera de N₂ es incrementada desde 673 a 1273 K resultando partículas de diferente tamaño en cada caso. A temperaturas menores se obtienen partículas en torno a 1.7 – 2 nm y al incrementar la temperatura hasta 1273 K se obtiene partículas de 4 – 5 nm.

Fukusima y Wakayama desarrollaron la técnica de nano-replicación (conocida como nanocasting) que consiste en el recubrimiento de un soporte, fibras de carbono con un metal u óxido metálico mediante SCFD y posterior eliminación del soporte resultando una réplica inversa de la nanoestructura original del soporte.⁸²⁻⁸⁴ Este proceso se ha utilizado con éxito para depositar SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ y Pt, por descomposición térmica de precursores solubles en scCO₂ a 393 – 423 K y 26.0 – 32.0 MPa.

Otros autores han fabricado nanohilos y nanotubos de metales (Co y Cu) y óxidos metálicos (Fe₃O₄, CoO y Co₃O₄) por descomposición térmica de precursores organometálicos a 573 – 773 K y 13.8 – 34.5 MPa en el interior de sílice mesoporosa tipo SBA-15⁸⁵ o tipo MCM-41.⁸⁶

Wakayama y Fukushima⁸⁷ también han depositado nanopartículas de Pt en el interior de sílice micro y mesoporosa tipo FSM-16 por impregnación de acetilacetato de Pt (II), Pt(acac)₂, disuelto en scCO₂ a 423 K y 32 MPa y posterior reducción en H₂/N₂ a presión atmosférica a 673 K durante 2 horas. Obtienen un material uniforme con nanopartículas de Pt que resulta apropiado como catalizador para la reacción de oxidación del CO.

Ye et al.⁸⁸⁻⁹⁰ han depositado nanopartículas de Pd, Rh y Ru soportadas sobre nanotubos de carbono mediante reducción de β – dicetonas metálicas en la mezcla H₂/scCO₂. Obtienen partículas distribuidas en la superficie de los nanotubos de carbono y con tamaños entre 3 – 5 nm para las partículas de Rh, 5 – 10 nm para las partículas de Pd y de 1 nm para las partículas de Ru. Además, en el caso concreto del material compuesto de Pd sobre nanotubos de carbono, se comprueba su efectividad para catalizar la reacción de hidrogenación de olefinas en scCO₂.

Otro tipo de materiales que se pueden sintetizar mediante deposición en SCF, además de los mencionados anteriormente, son los materiales bimetálicos soportados. Este tipo de materiales formados por nanopartículas soportadas de dos especies metálicas distintas

muestran excelente actividad catalítica tanto en términos de estabilidad como de selectividad. La introducción en el material de una especie metálica adicional provoca cambios en la densidad electrónica del sistema alterando la longitud del enlace metal – metal y mejorando su actividad catalítica. Además, las nanopartículas soportadas de dos metales previenen el envenenamiento del catalizador. Estos materiales se pueden sintetizar mediante dos métodos distintos: por deposición simultánea⁹¹ o por deposición secuencial.⁹² La principal diferencia con el procedimiento típico de SCFD radica en la etapa de disolución en la cual, en el primer caso, se disuelven de forma simultánea los dos precursores metálicos en scCO_2 y posteriormente se lleva a cabo la deposición según el procedimiento general, y en el segundo caso, cada precursor se disuelve y se adiciona de forma independiente.

Bayrakçeken et al.⁹² han sintetizado nanopartículas de Pt – Pd soportadas sobre carbón activo como electrocatalizadores para células de combustible mediante deposición secuencial. En este caso, se colocan en un reactor una determinada cantidad de acetilacetato de Pd (II), $\text{Pd}(\text{acac})_2$, junto con una cantidad de material previamente sintetizado de nanopartículas de Pt soportadas en carbón activo y se adiciona CO_2 a 353 K y 20.0 MPa. La impregnación se lleva a cabo durante 24 horas y posteriormente se adiciona una cantidad de H_2 hasta alcanzar la presión de 27.6 MPa para llevar a cabo la reducción del precursor de Pd. El material obtenido mediante deposición secuencial consiste en nanopartículas de Pd y Pt con tamaños de 1 – 10 nm depositadas uniformemente sobre carbón activo. Observaron que al aumentar el contenido inicial de Pt depositado disminuía el tamaño de las nanopartículas de Pd obtenidas.

Lin et al. han sintetizado nanopartículas de Pt – Ru sobre nanotubos de carbono mediante SCFD disolviendo ambos precursores, acetilacetato de Pt (II), $\text{Pt}(\text{acac})_2$, y acetilacetato de Ru (II), $\text{Ru}(\text{acac})_2$, simultáneamente en scCO_2 a 473 K y 8.0 MPa con una pequeña cantidad de metanol como modificador para aumentar la solubilidad de los precursores metálicos. Posteriormente se adiciona 1.0 MPa de H_2 puro a un mezclador con CO_2 a 8.0 MPa que fue impulsado al interior del reactor hasta que éste alcanza 16.0 MPa de presión. La descomposición de los precursores se llevó a cabo en 1 hora y se obtuvieron nanotubos de carbono en cuya superficie se encuentran distribuidas nanopartículas de Pt – Ru con tamaños entre 5 – 10 nm.

Con los estudios citados aquí y otros muchos que se pueden encontrar en la bibliografía, se puede tener una idea aproximada de la versatilidad de la deposición supercrítica para la síntesis de materiales compuestos, ya que se pueden sintetizar tanto

láminas como nanopartículas utilizando tanto soportes inorgánicos como orgánicos dependiendo de la aplicación a la que se destine el material sintetizado.

1.5.2.4. Síntesis Sol – Gel en fluidos supercríticos

Otro de los procesos para fabricar nanomateriales empleando scCO_2 como medio de reacción es por reacción directa Sol – Gel. Con este procedimiento se pueden obtener óxidos metálicos de elevada pureza.

El proceso Sol – Gel consta de 4 etapas fundamentales: hidrólisis del precursor metálico, condensación de los productos de la hidrólisis, envejecimiento y secado.

En la etapa de hidrólisis, el precursor del óxido metálico (alcóxido metálico u otras sales metálicas solubles) reacciona con agua para dar el alcohol correspondiente al precursor utilizado. El precursor hidrolizado actúa como reactivo en la etapa de condensación. Durante la condensación se empieza a formar el gel, es decir, se empieza a formar un esqueleto amorfo de partículas de óxido metálico en cuyos poros se encuentra atrapado el disolvente. En la etapa de envejecimiento se estabiliza la estructura del gel.

Por último, dependiendo del tipo de metodología utilizada para la eliminación del disolvente se obtienen una variedad de materiales nanoestructurados u otra. Si el disolvente es eliminado por evaporación, se obtienen xerogeles y si el disolvente es eliminado mediante secado supercrítico (*Supercritical Drying*, SCD) se obtienen aerogeles. Los procesos de síntesis Sol – Gel por reacción directa en SCF han sido revisados recientemente por Sui et al.⁹³

En el capítulo 7 de esta tesis doctoral, se explica detalladamente el proceso de secado en condiciones supercríticas así como la síntesis directa Sol – Gel en scCO_2 para obtener aerogeles de sílice.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) www.epa.gov/greenchemistry/.
- (2) Mestre, R. *Anales de Química* **2003**, 99, 58-65.
- (3) www.AllChemE.org.
- (4) Anastas, P. T.; Waner, J. C. *Green Chemistry, Theory and Practice*, (Oxford University Press, Nueva York, 1998).
- (5) Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill International Editions, Singapore, 2001).
- (6) Beckman, E. J. J. *Supercritical Fluids* **2004**, 28, 121-191.
- (7) *Chemistry under extreme or non-classical conditions. Cap. 7 Industrial and environmental applications of supercritical fluids* (eds. Van Eldick, R and Hubbard, C. D., Wiley, Nueva York, 1997).
- (8) McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*; Butterworths: Boston, 1986.
- (9) Blackburn, J. M.; Long, D. P.; Cabanas, A.; Watkins, J. J. *Science* **2001**, vol.293, no.5540, 141-5.
- (10) Brennecke, J. F.; Eckert, C. A. *Aiche Journal* **1989**, 35, 1409-1427.
- (11) Erkey, C. In *Supercritical Fluid Science and Technology*; Elsevier, 2011; Vol. Volume 1; pp 11-19.
- (12) Subramaniam, B. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 212, 199-213.
- (13) Busby, D. C.; C.W., G.; Hoy, K. L.; Kuo, A. C.; Lee, C.; Nielsen, K. A. *Surface Coatings International*, **1991**, 74, 362.
- (14) Pessey, V.; Garriga, R.; Weill, F.; Chevalier, B.; Etourneau, J.; Cansell, F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 4714-4719.
- (15) Jung, J.; Perrut, M. J. *Supercritical Fluids* **2001**, 20, 179-219.
- (16) Tomasko, D. L.; Li, H.; Liu, D.; Han, X.; Wingert, M. J.; Lee, J. L.; Koelling, K. W. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, 42, 6431-6456.
- (17) Savage, P. E.; Gopalan, S.; Mizan, T. I.; Martino, C. J.; Brock, E. E. *Aiche Journal*, **1995**, 41, 1723-1778.
- (18) Jessop, P. J.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chemical Reviews*, **1995**, 99, 475-493.
- (19) Modey, W. K.; Mulholland, D. A.; Raynor, M. W. *Phytochemical Analysis* **1996**, 7, 1-15.

- (20) Brunner, G. In *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol 1*; Prausnitz, J. M. D. M. F. S. M. A., Ed., 2010; Vol. 1; pp 321-342.
- (21) Tan, C.-S.; Lee, P.-L. *J. Supercritical Fluids* **2008**, *46*, 99-104.
- (22) Dabek, L.; Swiatkowski, A.; Dziaduszek, J. *Environmental Progress* **2007**, *26*, 360-364.
- (23) Laintz, K. E.; Wai, C. M.; Yonker, C. R.; Smith, R. D. *Analytical Chemistry*, **1992**, *64*, 2875-2878.
- (24) Watkins, J. J.; McCarthy, T. J. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 1991-1994.
- (25) Erkey, C. In *Supercritical Fluid Science and Technology*; Elsevier, 2011; Vol. Volume 1; pp 21-40.
- (26) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. *Termodinámica Molecular del Equilibrio de Fases*; Prentice Hall: Madrid, 2000.
- (27) Besserer, G. J.; Robinson, D. B. *J. Chemical Engineering Data* **1973**, *18*, 416-419.
- (28) Van Konynenburg, P. H.; Scott, R. L. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **1980**, *298*, 495-540.
- (29) Scott, R. L.; Van Konynenburg, P. H. *Discussions of the Faraday Society* **1970**, *49*, 87-97.
- (30) Shneider, G. M. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2004**, *6*, 2285-2290.
- (31) Fall, J. L.; Luks, K. D. *Fluid Phase Equilibria* **1986**, *28*, 87-96.
- (32) Luks, K. D. *Fluid Phase Equilibria* **1986**, *29*, 209-224.
- (33) Erkey, C. *J. Supercritical Fluids* **2000**, *17*, 259-287.
- (34) Garrido, G. I.; Patcas, F. C.; Upper, G.; Tuerk, M.; Yilmaz, S.; Kraushaar-Czarnecki, B. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *338*, 58-65.
- (35) Prausnitz, M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. *Termodinámica Molecular del Equilibrio de Fases*; 3ª edición en español ed.; Prentice Hall: Madrid, 2000.
- (36) Van der Waals, J. D. *Thesis: On the continuity of the gas and liquid state*; Leiden, 1873.
- (37) Redlich, O.; Kwong, J. N. S. *Chemical Reviews* **1949**, *44*, 233-244.
- (38) Soave, G. *Chemical Engineering Science* **1972**, *27*, 1197-&.
- (39) Peng, D.; Robinson, D. B. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1976**, *15*, 59-64.
- (40) Cansell, F.; Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2003**, *7*, 331-340.
- (41) Reverchon, E.; Adami, R. *J. Supercritical Fluids* **2006**, *37*, 1-22.

- (42) Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A.; Reveron, H.; Garrabos, Y.; Cansell, F. J. *Supercritical Fluids* **2006**, *38*, 242-251.
- (43) Bozbag, S. E.; Sanli, D.; Erkey, C. *J. Materials Science* **2012**, *47*, 3469-3492.
- (44) Cansell, F.; Aymonier, C. *J. Supercritical Fluids* **2009**, *47*, 508-516.
- (45) Jung, J.; Perrut, M. *J. Supercritical Fluids* **2001**, *20*, 179-219.
- (46) Muth, O.; Hirth, T.; Vogel, H. *J. Supercritical Fluids* **2000**, *17*, 65-72.
- (47) Nikitin, L. N.; Gallyamov, M. O.; Vinokur, R. A.; Nikolaec, A. Y.; Said-Galiyev, E. E.; Khokhlov, A. R.; Jespersen, H. T.; Schaumburg, K. *J. Supercritical Fluids* **2003**, *26*, 263-273.
- (48) Smirnova, I.; Mamic, J.; Arlt, W. *Langmuir* **2003**, *19*, 8521-8525.
- (49) Martin, A.; Cocero, M. *J. Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 339-350.
- (50) Davies, O. R.; Lewis, A. L.; Whitaker, M. J.; Tai, H.; Shakesheff, K. M.; Howdle, S. M. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 373-387.
- (51) Reverchon, E. *J. Supercritical Fluids* **1999**, *15*, 1-21.
- (52) Reverchon, E.; Della Porta, C.; Di Trollo, A.; Pace, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37*, 952-958.
- (53) Reverchon, E.; De Marco, I.; Della Porta, G. *J. Supercritical Fluids* **2002**, *23*, 81-87.
- (54) Reverchon, E.; Kröber, H.; Teipel, U. In *Energetic Materials*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005; pp 159-182.
- (55) Sanli, D.; Bozbag, S. E.; Erkey, C. *J. Materials Science* **2012**, *47*, 2995-3025.
- (56) Dawson, W. *J. American Ceramic Society Bulletin* **1988**, *67*, 1673-1678.
- (57) Sue, K.; Kakinuma, N.; Adschiri, T.; Arai, K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 2073-2078.
- (58) Adschiri, T.; Kanazawa, K.; Arai, K. *J. American Ceramic Society* **1992**, *75*, 1019-1022.
- (59) Adschiri, T.; Kanazawa, K.; Arai, K. *J. American Ceramic Society* **1992**, *75*, 2615-2618.
- (60) Hakuta, Y.; Onai, S.; Terayama, H.; Adschiri, T.; Arai, K. *J. Materials Science Letters* **1998**, *17*, 1211-1213.
- (61) Hakuta, Y.; Hayashi, H.; Arai, K. *J. Materials Science* **2004**, *39*, 4977-4980.
- (62) Ohara, S.; Mousavand, T.; Umetsu, M.; Takami, S.; Adschiri, T.; Kuroki, Y.; Takata, M. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 261-264.
- (63) Cabanas, A.; Darr, J. A.; Lester, E.; Poliakoff, M. *Chemical Communications* **2000**, 901-902.

- (64) Cabanas, A.; Darr, J. A.; Lester, E.; Poliakoff, M. *J. Materials Chemistry* **2001**, *11*, 561-568.
- (65) Cabanas, A.; Poliakoff, M. *J. Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1408-1416.
- (66) Holmes, J. D.; Bhargava, P. A.; Korgel, B. A.; Johnston, K. P. *Langmuir* **1999**, *15*, 6613-6615.
- (67) Ji, M.; Chen, X. Y.; Wai, C. M.; Fulton, J. L. *J. American Chemical Society* **1999**, *121*, 2631-2632.
- (68) Erkey, C. *J. Supercritical Fluids* **2009**, *47*, 517-522.
- (69) Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1025-1102.
- (70) Yang, J.; Hasell, T.; Smith, D. C.; Howdle, S. M. *J. Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8560-8570.
- (71) Blackburn, J. M.; Long, D. P.; Watkins, J. J. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2625-2631.
- (72) *Reactive Deposition of Device Quality Conformal Copper Films from Supercritical CO₂*; Blackburn, J. M.; Cabañas, A.; Zong, Y.; Quinn, J. D.; Watkins, J. J., Eds.; MRS: Warrendale, PA, 2001, pp 177-183.
- (73) Hunde, E. T.; Watkins, J. J. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 498-503.
- (74) O'Neil, A.; Watkins, J. J. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5652-5658.
- (75) O'Neil, A.; Watkins, J. J. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5460-5466.
- (76) Gupta, R. B.; Shim, J.-J. *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*; CRC press, 2007.
- (77) Skerget, M.; Knez, Z.; Knez-Hrncic, M. *J. Chemical and Engineering Data* **2011**, *56*, 694-719.
- (78) Zhang, Y.; Erkey, C. *J. Supercritical Fluids* **2006**, *38*, 252-267.
- (79) Saquing, C. D.; Kang, D.; Aindow, M.; Erkey, C. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *80*, 11-23.
- (80) Saquing, C. D.; Cheng, T. T.; Aindow, M.; Erkey, C. *J. Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 7716-7722.
- (81) Zhang, Y.; Kang, D. F.; Aindow, M.; Erkey, C. *J. Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 2617-2624.
- (82) Fukushima, Y.; Wakayama, H. *J. Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 3062-3064.

- (83) Wakayama, H.; Fukushima, Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39*, 4641-4645.
- (84) Wakayama, H.; Fukushima, Y. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 756-761.
- (85) Crowley, T. A.; Ziegler, K. J.; Lyons, D. M.; Ertz, D.; Olin, H.; Morris, M. A.; Holmes, J. D. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3518-3522.
- (86) Aspromonte, S. G.; Sastre, A.; Boix, A. V.; Cocero, M. J.; Alonso, E. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *148*, 53-61.
- (87) Wakayama, H.; Setoyama, N.; Fukushima, Y. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 742-745.
- (88) Ye, X. R.; Lin, Y. H.; Wai, C. M. *Chemical Communications* **2003**, 642-643.
- (89) Ye, X. R.; Lin, Y. H.; Wang, C. M.; Wai, C. M. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 316-319.
- (90) Ye, X. R.; Lin, Y. H.; Wang, C. M.; Engelhard, M. H.; Wang, Y.; Wai, C. M. *J. Materials Chemistry* **2004**, *14*, 908-913.
- (91) Cangul, B.; Zhang, L. C.; Aindow, M.; Erkey, C. *J. Supercritical Fluids* **2009**, *50*, 82-90.
- (92) Bayrakceken, A.; Cangul, B.; Zhang, L. C.; Aindow, M.; Erkey, C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 11669-11680.
- (93) Sui, R.; Charpentier, P. A. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 3057-3082.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS

El objetivo de esta tesis doctoral es la síntesis de materiales porosos nanoestructurados compuestos de Pd – sílice utilizando CO₂ supercrítico. Por un lado se pretende aprovechar las excelentes propiedades de transporte que posee el CO₂ supercrítico para preparar materiales con mejores propiedades que los producidos por técnicas convencionales, a la vez que utilizar el CO₂ como un disolvente benigno alternativo a los disolventes líquidos convencionales minimizando los residuos ocasionados por estos y su perjuicio sobre el medio ambiente, así como las necesidades energéticas del proceso.

Para sintetizar con éxito los materiales compuestos Pd – SiO₂ descritos en este trabajo, materiales soportados de Pd – SiO₂ tipo SBA-15 nanoestructurados y ópalos inversos de sílice con incorporación de Pd y estructura de aerogel, utilizando fluidos supercríticos se requiere de varias etapas de estudio previas a la síntesis propiamente dicha que se pretende abordar en este estudio. De manera específica los objetivos del proyecto son:

Objetivo 1. Estudio de la solubilidad de los precursores metálicos que se utilizarán para depositar metales en los soportes de sílice estructurados elegidos este trabajo. Se determinará la solubilidad de dos compuestos organometálicos hexafluoroacetilacetato de Pd (II) (Pd(hfac)₂) y hexafluoroacetilacetato de Ni (II) dihidratado (Ni(hfac)₂·2H₂O) empleando una celda de observación de alta presión y volumen variable diseñada para la medida de equilibrio de fases de sustancias puras o mezclas. La elección de estos compuestos se basa en la elevada solubilidad que suelen presentar los compuestos organometálicos fluorados en CO₂ supercrítico resultando ser compuestos apropiados para impregnar y depositar partículas de Pd y de Ni en distintos soportes en CO₂ supercrítico. El estudio de la solubilidad de estos compuestos es muy importante ya que permite determinar las condiciones de presión y temperatura adecuadas para la preparación de los materiales.

Objetivo 2. Estudio del proceso de adsorción del precursor de Pd (Pd(hfac)₂) sobre el soporte de sílice en CO₂ supercrítico. Este estudio se lleva a cabo con el soporte de sílice SBA-15, explorando como afectan al fenómeno de adsorción parámetros tales como la temperatura, la presión y la densidad del fluido supercrítico. Conociendo las isothermas de adsorción del proceso se puede controlar la cantidad de precursor impregnado/adsorbido en el soporte.

Objetivo 3. Síntesis de materiales Pd/SiO₂ – SBA-15 por deposición de nanopartículas de Pd sobre el soporte de sílice mesoporoso tipo SBA-15 en CO₂ supercrítico. El precursor de Pd adsorbido sobre el soporte se reducirá siguiendo distintos procedimientos:

- Reducción en H₂ puro a alta presión
- Reducción en H₂/CO₂ supercrítico
- Reducción en H₂/N₂ a baja presión

Además, en este caso, el conocimiento de la isoterma de adsorción estudiada es crucial para la obtener los materiales con la cantidad de Pd deseada.

Objetivo 4. Caracterización de los materiales Pd - SiO₂ sintetizados como catalizadores. Para completar el proceso de fabricación de un nuevo material como es el caso de esta tesis, el objetivo último es estudiar la posible aplicación del mismo. Para ello y dado el potencial de estos materiales compuestos como catalizadores se evaluará su actividad catalítica. En concreto se estudiará la actividad de los materiales Pd/SiO₂ – SBA-15 en dos reacciones de hidrogenación, en un caso en medio acuoso, en la reacción de reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol, y en otro caso en medio supercrítico, la hidrogenación de la isoforona a trimetilciclohexanona. Estos últimos experimentos se han llevado a cabo en la Universidad de Nottingham.

Objetivo 5. Síntesis de ópalos inversos de Pd – sílice con estructura de aerogel. Se llevará a cabo por reacción Sol – Gel en CO₂ supercrítico adaptando la técnica de moldeado por réplica mediante tres metodologías distintas:

- Impregnación de ópalos inversos de SiO₂ previamente sintetizados con el precursor de Pd, Pd(hfac)₂.
- Reacción e impregnación simultánea del precursor de SiO₂, tetraetilortosilicato (TEOS) o tetrametilortosilicato (TMOS), y Pd(hfac)₂ sobre moldes poliméricos.
- Reacción de TEOS sobre un ópalo o molde polimérico donde se ha introducido previamente Pd con un precursor diferente, en este caso PdCl₂.

Todos los materiales obtenidos se caracterizarán mediante las técnicas analíticas estándar que se detallan en el anexo I de este trabajo: microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), adsorción de gases a baja temperatura, difracción de rayos –

X de ángulo alto (XRD) y de ángulo bajo (SAXS), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía UV – visible, espectroscopía infrarroja (FTIR), microanálisis elemental, espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo (ICP – OES) y cromatografía Gas – Líquido (GLC).

Con este trabajo se pretende demostrar como el uso de los fluidos supercríticos y en concreto el CO₂ supercrítico, puede llevar a producir materiales nanoestructurados compuestos metal – soporte con excelentes propiedades en cuanto a la dispersión del metal sobre el soporte y evaluar su actividad catalítica.

Capítulo 3

*SOLUBILIDAD DE Pd(hfac)₂ Y
Ni(hfac)₂·2H₂O EN
CO₂ SUPERCRÍTICO*

3.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha señalado en el capítulo 1, en los últimos años se ha considerado a las tecnologías basadas en fluidos supercríticos (SCF) como una alternativa a la utilización de disolventes orgánicos convencionales en distintos procesos, principalmente de separación, en procesos mecánicos y en procesos basados en reacciones químicas. Estos procesos han sido aplicados a diferentes sectores industriales incluyendo agricultura y alimentación, tratamiento de residuos, industria cosmética y farmacéutica, en medicina, en la industria textil y en la industria basada en microelectrónica. En todos estos procesos es esencial el conocimiento de las características fisicoquímicas del sistema, balances de transferencia de masa y por supuesto, del equilibrio de fases tanto de sistemas con un solo componente puro o sistemas binarios y mezclas.¹ En concreto en la síntesis de materiales con fluidos supercríticos se requiere conocer la solubilidad de los precursores utilizados, normalmente sólidos, en el fluido supercrítico.

Es interesante revisar la bibliografía y descubrir los numerosos trabajos publicados de datos de equilibrio de fases de compuestos sólidos en fluidos supercríticos clasificados según la naturaleza química de los mismos: compuestos inorgánicos, compuestos organometálicos, compuestos biológicos y farmacéuticos, compuestos orgánicos aromáticos y no aromáticos y polímeros. Respecto a los compuestos organometálicos que van a ser objeto de este estudio, resaltar que existe una escasez de datos de este tipo en la bibliografía. En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica de los mismos y se aportan nuevos datos experimentales.

En general, la solubilidad de un compuesto en un fluido supercrítico se relaciona con su presión de vapor, cuanto mayor sea su presión de vapor, mayor será la solubilidad en el fluido supercrítico.² Así mismo, la solubilidad aumenta a una temperatura dada cuando aumenta la presión o lo que es lo mismo al aumentar la densidad del fluido supercrítico. La presión de vapor del compuesto y la densidad del fluido son los factores que condicionan la solubilidad.

La gran mayoría de procesos en SCF, a escala de laboratorio y/o a escala industrial como los citados anteriormente, se suelen llevar a cabo en dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) puro o en algunos casos se puede añadir un modificador o cosolvente con el objetivo de mejorar las propiedades de disolución y/o de reacción del scCO₂. La adición de pequeñas cantidades de un cosolvente puede producir un efecto muy importante en la solubilidad de algunos compuestos sólidos con baja o nula solubilidad en el SCF. Es

importante tener en cuenta que la combinación modificador – SCF debe formar una sola fase homogénea a las condiciones a las cuales se va a llevar a cabo el experimento. Las sustancias más utilizadas como modificadores en procesos con fluidos supercríticos son los alcoholes, metanol (MeOH) y etanol (EtOH), que son sustancias capaces de formar enlaces de hidrógeno entre ellas y el soluto y favorecer el proceso de solubilización en el SCF.²⁻⁵

Una manera de aumentar la solubilidad consiste en utilizar compuestos fluorados o ligandos fluorados, ya que la interacción entre un elemento rico en electrones como el flúor es específica y fuerte con las moléculas de CO₂ pobres en electrones⁶. Se pueden citar varios ejemplos que explican como los ligandos fluorados incrementan la solubilidad de los complejos metálicos en scCO₂. Wai et al.⁷ estudian las diferencias que existen en la solubilidad en scCO₂ entre compuestos organometálicos derivados de ligandos dietilditiocarbamatos fluorados (fddc) y no fluorados (ddc). La solubilidad de los compuestos fluorados es dos órdenes de magnitud mayor que los análogos no fluorados. Los resultados se explican por la formación de enlaces F – C entre los átomos de F del ligando y el carbono de las moléculas de CO₂, ya que el flúor es un elemento rico en electrones mientras que el carbono es relativamente pobre, confirmando la teoría propuesta por Beckman et al.⁶

Un aspecto a considerar es la elección del método utilizado para la determinación de la solubilidad de los distintos compuestos en SCF, ya que las medidas de un mismo compuesto a las mismas condiciones pueden diferir dependiendo del tipo de método utilizado. Todos estos aspectos se analizan en profundidad en el presente capítulo, y se presenta la medida de la solubilidad de dos complejos metálicos hexafluoroacetilacetonato de Pd (II) (Pd(hfac)₂) y hexafluoroacetilacetonato de Ni (II) dihidratado (Ni(hfac)₂·2H₂O) utilizados en la síntesis de materiales. Los datos pueden ajustarse a distintos modelos semiempíricos con el fin de predecir solubilidades en condiciones distintas de las medidas.

3.1.1. Técnicas para medir la solubilidad de compuestos en scCO₂

Existe una variedad de técnicas para medir la solubilidad de distintos componentes en SCF, que se pueden clasificar como técnicas dinámicas y técnicas estáticas^{2,8-10} y son válidas tanto para compuestos sólidos como líquidos. En este capítulo nos limitaremos a analizar las variantes que se emplean en el estudio de la solubilidad de compuestos organometálicos en scCO₂.

En un método dinámico, el SCF circula en continuo a través de una columna empaquetada con el complejo metálico objeto de la medida a una temperatura y presión

dada. La medida de la solubilidad del compuesto en el fluido supercrítico se realiza cuando éste abandona la columna saturado con el complejo metálico disuelto en él. Se puede llevar a cabo un análisis *on-line* haciendo pasar la disolución de SCF saturada con el complejo metálico directamente al analizador. Si el análisis es *off-line*, se recoge el compuesto organometálico sólido tras la despresurización hasta presión atmosférica del SCF en un disolvente adecuado. La cantidad disuelta en el SCF en la medida *on-line* se recoge en el disolvente orgánico en la medida *off-line* y se puede medir fácilmente mediante técnicas de análisis estándar. Las técnicas de análisis mas utilizadas son técnicas espectroscópicas (UV-visible, FTIR), cromatográficas (HPLC), gravimétricas o de absorción atómica.⁸ El sólido debe ser detectable por la técnica de análisis con la cual se vaya a medir y el disolvente debe ser invisible a la técnica utilizada. Las ventajas de utilizar un método dinámico son que el equipo es de fácil montaje, la recogida de la muestra es un proceso sencillo, y fundamentalmente que se pueden llevar a cabo bastantes medidas en un espacio corto de tiempo, siendo la obtención de datos de equilibrio inmediata ya que el control del flujo del SCF se realiza con un simple medidor de caudal. La principal desventaja que presentan es que si la recirculación o el flujo de CO_2 es demasiado elevado, puede no dar tiempo a que se alcance el equilibrio obteniéndose una solubilidad menor que la real, o por el contrario se puede producir el arrastre del compuesto sin solubilizarlo, dando un valor de solubilidad mayor que el real.

En un método estático, la medida de la solubilidad se lleva a cabo en modo “*batch*” en un recipiente o vasija cerrado el cual puede ser de volumen constante o variable. Si se lleva a cabo la medida en un recipiente de volumen constante, se coloca un exceso de complejo metálico y se añade el SCF hasta alcanzar la temperatura y la presión deseada. Mediante agitación se espera a que el fluido alcance la saturación y posteriormente se lleva a cabo el análisis de la composición de la mezcla supercrítica para determinar la solubilidad. Por otro lado, este método requiere la toma de muestras de la fase supercrítica y su posterior análisis con alguna de las técnicas analíticas antes mencionadas. En un recipiente de volumen variable, se coloca una cierta cantidad del compuesto organometálico y se añade una cantidad conocida del SCF hasta que el compuesto se disuelve totalmente en la fase supercrítica, obteniendo una sola fase homogénea. La composición de la mezcla es perfectamente conocida. A continuación, se aumenta el volumen del recipiente o celda provocando una disminución en la presión, y a una presión determinada se observa el comienzo de la precipitación del compuesto o el “*cloud point*”. En este punto, se obtiene la solubilidad a una composición dada a la temperatura deseada y la presión a la cual comienza la precipitación

del compuesto. Una ventaja de un método estático respecto de un método dinámico es que la cantidad de compuesto necesario para realizar la medida de solubilidad es más pequeña y además el compuesto puede permanecer en contacto con el SCF durante un periodo de tiempo más largo. La detección del “*cloud point*” se puede realizar o bien por observación directa utilizando una celda de observación visual con ventanas de zafiro o bien midiendo alguna otra propiedad de la mezcla en estudio: la constante dieléctrica o una caída brusca de presión. Para el caso de la observación directa, como es nuestro caso y se detalla más adelante, la solubilidad del compuesto organometálico se calcula a partir del conocimiento de la composición de la mezcla, la temperatura y la presión del comienzo de la precipitación. Este método, aunque más laborioso desde el punto de vista experimental, cuando la observación es directa es el más exacto.

3.1.2. Modelos de correlación de solubilidad de compuestos organometálicos en $scCO_2$

Tanto la obtención de datos experimentales de la solubilidad de los compuestos organometálicos en $scCO_2$ como la correlación de estas medidas con modelos capaces de explicar y predecir el comportamiento de estos sólidos son importantes a la hora de desarrollar procesos con fluidos supercríticos. Una posibilidad es utilizar ecuaciones de estado sencillas de Soave – Redlich – Kwoong o Peng – Robinson⁹ junto con reglas de mezclas como la de van der Waals para correlacionar los datos de solubilidades.⁸ Otros autores,^{10,11} utilizan relaciones empíricas o semiempíricas más sencillas como el modelo de Chrastil¹² o el modelo propuesto por Mendez – Santiajo y Teja.¹³ Ambos modelos, relacionan la solubilidad del compuesto sólido con la densidad del fluido supercrítico. Los modelos empíricos tienen una ventaja sobre las ecuaciones de estado y es que no es necesario conocer las propiedades del sólido, en este caso del compuesto organometálico y esto es una ventaja ya que para este tipo de sustancias no se conocen algunas de sus propiedades como T_c y P_c puesto que muchos de estos compuestos descomponen antes de alcanzar el punto crítico. Algunos autores han utilizado estimaciones de estos parámetros basadas en métodos de contribución de grupos como el propuesto por Fedors,¹⁴ considerando solo los ligandos pero no el centro metálico de modo que estas aproximaciones por lo general no son buenas. Otros autores, sin embargo, han utilizado las constantes críticas del compuesto organometálico como parámetros ajustables del modelo.¹⁵ Esta aproximación incrementa en dos el número de parámetros ajustables y hace que, por lo general, la ecuación de estado pierda capacidad predictiva. Debido a estas limitaciones en esta tesis, las solubilidades

medidas no se han modelado con una ecuación de estado, sino que se han utilizado solo los métodos semiempíricos que se describen a continuación.

3.1.2.1. Modelo de Chrastil

En el modelo de Chrastil el logaritmo de la solubilidad depende linealmente con el logaritmo de la densidad del gas a alta presión según la siguiente expresión:

$$\ln C = k \ln \rho + a_0 + \frac{a_1}{T} \quad (3.1)$$

donde, C es la concentración de soluto en el gas expresada en kg por m^3 ;

ρ , es la densidad del gas expresada en kg por m^3 ;

k , a_0 y a_1 , son parámetros ajustables.

Esta expresión se basa en un modelo muy simplificado de lo que ocurre en una disolución. Según este modelo, una molécula de soluto, A, se solvata con k moléculas de gas, B, según el siguiente equilibrio:



La constante de equilibrio, K , expresada en forma logarítmica es:

$$\ln K + \ln [A] + k \ln [B] = \ln [AB_k] \quad (3.3)$$

Por otro lado utilizando la ecuación de Clausius - Clapeyron la constante de equilibrio se puede expresar como $\ln K = \Delta_{\text{solv}}H / RT + q$; y la concentración de soluto libre como: $\ln [A] = \Delta_{\text{vap}}H / RT + q_v$; donde $\Delta_{\text{vap}}H$ y $\Delta_{\text{solv}}H$ son la entalpía de vaporización y la entalpía de solvatación, respectivamente y q_v y q_s son constantes. Sustituyendo en las ecuaciones anteriores queda:

$$\frac{\Delta H}{RT} + q + k \ln [B] = \ln [AB_k] \quad (3.4)$$

donde $\Delta H = \Delta_{\text{solv}}H + \Delta_{\text{vap}}H$ es el intercambio de entalpía total del proceso y $q = q_v + q_s$. Considerando que el volumen de la disolución es igual al del disolvente puro: $[B] = \rho / M_B$, donde M_B es la masa molar del soluto. Además se supone que la concentración de complejo $[AB_k]$ es mucho mayor que la de soluto libre, $[A]$ y que la totalidad de soluto disuelto se encuentra solvatado. De esta manera se puede escribir: $[AB_k] = C / (M_A + kM_B)$; donde M_A

es la masa molar de A. Sustituyendo en la ecuación (3.4) se obtiene la ecuación (3.1) con $a_1 = \Delta H / RT$, y $a_0 = \ln(M_A + k M_B) + q - k \ln M_B$.

La expresión se puede transformar fácilmente en otra que relaciona el logaritmo de la fracción molar de sólido, y_2 , con el de la densidad de gas ρ :

$$\ln y_2 = \left[a_0 - \ln \left(\frac{M_A}{M_B} \right) \right] + (k-1) \ln \rho + \frac{a_1}{T} \quad (3.5)$$

Si se definen unos nuevos parámetros: $a = a_0 - \ln (M_A/M_B)$; $b = k - 1$ y $a_1 = c$, la nueva ecuación de Chrastil queda como:

$$\ln y_2 = a + b \ln \rho + \frac{c}{T} \quad (3.6)$$

A temperatura constante se puede establecer una relación lineal entre $\ln y_2$ y $\ln \rho$, quedando:

$$\ln y_2 = a' + b' \ln \rho \quad (3.7)$$

3.1.2.2. Modelo de Méndez – Santiago y Teja

El modelo propuesto por Méndez – Santiago y Teja¹³ (MST) es un modelo semiempírico basado en la teoría de las disoluciones diluidas.¹⁶ Correlaciona los datos experimentales de solubilidad de sólidos en SCF y demuestra que los datos de un sistema binario pueden coexistir en una relación lineal independiente de la temperatura y de la presión. De esta manera, este modelo puede utilizarse para estudiar la consistencia de los datos experimentales.

En la teoría de las disoluciones diluidas,¹⁶ se usa un desarrollo en serie de la energía de Helmholtz alrededor del punto crítico del fluido para describir las propiedades de una disolución a dilución infinita. Eliminando los términos de mayor orden en la expansión se obtienen expresiones sencillas para las constantes de la ley de Henry y los coeficientes de partición cerca del punto crítico del disolvente. La constante de Henry se puede escribir como:

$$T \ln (H/f_i) = a + b(\rho - \rho_c) \quad (3.8)$$

donde T es la temperatura, H es la constante de Henry, f_i y ρ son la fugacidad y la densidad del fluido en equilibrio, ρ_c es la densidad crítica del fluido, y a y b son constantes. Esta

expresión es válida para gases no polares en agua y algunos sistemas no acuosos. Harvey et al.¹⁷ modificaron esta expresión para explicar la solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos sustituyendo la constante de Henry por:

$$H^{eff} = P_2^{sub} \exp[V_2(P - P_2^{sub})/RT]/\gamma_2 \quad (3.9)$$

donde P_2^{sub} y V_2 son la presión de sublimación y el volumen molar del sólido a la temperatura T , γ_2 es la solubilidad del sólido y P es la presión. Tras examinar esta expresión para algunos sistemas observaron que la dependencia lineal del logaritmo neperiano de H solo existía en intervalos de densidad pequeños. Combinando las ecuaciones (3.8) y (3.9) se obtiene la siguiente expresión:

$$T \ln(E) = -[a + b(\rho - \rho_c)] + V_2(P - P_2^{sub})/R - T \ln \phi_1 \quad (3.10)$$

donde ϕ_1 es el coeficiente de fugacidad del disolvente y E es el factor de aumento de la solubilidad que viene dado por:

$$E = \gamma_2 P / P_2^{sub} \quad (3.11)$$

El primer término de la ecuación (3.10) es el dominante, por tanto se puede simplificar la ecuación en una relación más simple para expresar la solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos:

$$T \ln E = a + b\rho \quad (3.12)$$

Los parámetros a y b son dos constantes ajustables independientes de la temperatura. Con esta expresión todos los datos experimentales a diferentes temperaturas colapsan en una línea recta. En este caso se requiere la presión de sublimación del sólido, P_2^{sub} , ya que es un término del factor E , sin embargo esta característica no se conoce para muchos sólidos por tanto, si se utiliza para la presión de sublimación una expresión tipo Clausius - Clapeyron, la ecuación (3.12) se puede escribir en función de tres parámetros ajustables A , B y C :

$$T \ln(\gamma_2 P) = A + B\rho + CT \quad (3.13)$$

3.1.3. Solubilidad de complejos metálicos en $scCO_2$

Como se ha mencionado anteriormente, el uso de $scCO_2$ como alternativa al uso de disolventes orgánicos es de gran interés. A finales de la década de los 80, McHugh y Krukoniš¹⁸ propusieron las ventajas del uso de $scCO_2$ como disolvente en lugar de los

disolventes orgánicos, y a partir de aquí se ha ido ampliando su estudio hasta la actualidad. El scCO_2 es una solución, desde el punto de vista medioambiental, en procesos de extracción de metales de residuos sólidos o para el tratamiento de aguas contaminadas. La extracción de metales de este tipo de entornos se realiza mediante la formación de un complejo metal – ligando en scCO_2 . Este proceso requiere del conocimiento de los datos de solubilidad de los ligandos y de los complejos organometálicos en el fluido supercrítico.

En general, para poder optimizar las condiciones de estos procesos se necesita conocer las interacciones que se producen entre el SCF y el complejo metálico, así como entender el comportamiento y las variaciones en el poder de solvatación del scCO_2 con cambios en la temperatura, presión, densidad del fluido y la adición de un modificador o cosolvente que modifique la polaridad del scCO_2 . Con respecto a los compuestos organometálicos, se necesita además estudiar los aspectos relacionados con el tipo de ligando, su estructura y naturaleza química y la dependencia respecto al centro metálico, es decir con su estado de oxidación en el complejo organometálico que forma.^{11,15}

Todos estos aspectos son considerados en los estudios que se pueden encontrar en la bibliografía. Además en la mayoría de ellos los datos experimentales se correlacionan con modelos matemáticos del tipo ecuaciones de estado (EOS) como la ecuación de Peng – Robinson¹⁹ o modelos semiempíricos que dependen de la densidad del scCO_2 como el modelo de Chrastil. El objetivo de ambos modelos es tener la capacidad de predecir el comportamiento de estos sistemas complejo organometálico – scCO_2 .

En la bibliografía se pueden encontrar varios estudios recientes en los cuales se ha hecho una recopilación de datos de solubilidad de distintos compuestos en fluidos supercríticos en general, y en scCO_2 en particular. Gupta et al.²⁰ recopilan en su libro datos de alrededor de unos 1200 compuestos clasificados por orden alfabético, mientras que Skerget et al.¹ se limita a recopilar los datos de solubilidad publicados en los últimos 5 años clasificados en grupos según la naturaleza química del compuesto objeto de estudio. Ambas, revisiones además incluyen el tipo de modelado utilizado por los autores para relacionar sus datos de solubilidad con la temperatura, la presión y/o la densidad del fluido supercrítico utilizado.

De forma más o menos sistemática, el estudio de la solubilidad de los complejos organometálicos en scCO_2 consiste en la medida de la solubilidad de cada uno de los complejos a determinada presión, temperatura y densidad de CO_2 , la influencia del tipo de

ligando, por su estructura y/o composición, y las características del metal. En la tabla 3.1 se muestran los ligandos más estudiados, junto con las abreviaturas de los complejos que se van a citar a lo largo de este capítulo.

Tabla 3.1. Estructura química, nomenclatura y abreviatura de los ligandos mas utilizados.

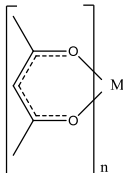
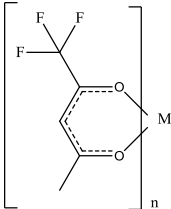
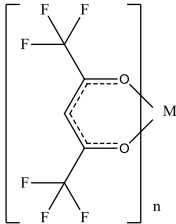
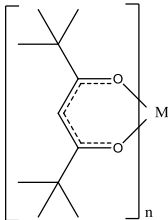
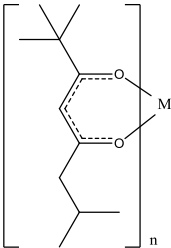
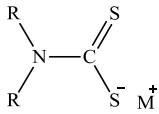
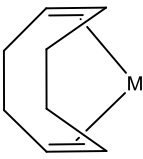
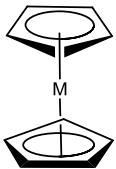
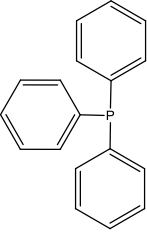
Estructura	Nombre	Abreviatura
	2,4-pentanodionato (acetilacetionato)	acac
	1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodionato (trifluoroacetilacetionato)	tfac
	1,1,1,5,5,5-hexafluoropentano-2,4-dionato (hexafluoroacetilacetionato)	hfac
	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato	thd
	2,2,7-trimetil-3,5-octanodionato	tod

Tabla 3.1. Continuación.

Estructura	Nombre	Abreviatura
	Di-alkil-ditiocarbamato	ddc
R: grupo alquilo R: CF ₃ CH ₂	fluoro-di-alkil-ditiocarbamato	fdde
	1,5 – ciclooctadieno	cod
	(η^5 -ciclopentadienilo)	cp
	Trifenilfosfina	PPh ₃

El comportamiento general de un complejo metálico en scCO₂, es que su solubilidad aumenta cuando aumenta la presión a temperatura constante, de la misma manera que otros compuestos orgánicos poco volátiles, y también aumenta al aumentar la temperatura a presión constante. En algunos sistemas que se irán detallando a lo largo de este capítulo, se observa la existencia del fenómeno conocido como “*crossover*” o entrecruzamiento. Este fenómeno refleja un comportamiento distinto al citado anteriormente y es que la solubilidad de un compuesto disminuye al aumentar la temperatura a presión constante. Este comportamiento aparece debido a la combinación de dos factores opuestos en el proceso de solubilización de un compuesto en un fluido supercrítico, el aumento en la presión de vapor del compuesto en cuestión y la disminución del poder de solvatación del fluido supercrítico al aumentar la temperatura.²¹

Distintos autores han estudiado la solubilidad de varios complejos organometálicos del tipo β – dicetonas. Lagalante et al.¹⁰ estudiaron los complejos de Cu (II) y Cr (III) con ligandos acac, tfac, hfac, thd, tod, en $scCO_2$ a 313 K, mediante un método espectroscópico estático relacionaron la absorbancia del complejo organometálico en $scCO_2$ utilizando la ley de Lambert – Beer. Andersen et al.²², llevaron a cabo el estudio de la solubilidad de complejos tipo β – dicetonas de Ce (IV), Tb (III) y Fe (III) con diferentes aniones quelantes: acac, thd y tod, a 313, 323 y 333 K en un intervalo de presión entre 10 y 35 MPa utilizando un método espectroscópico estático con una celda óptica y un espectrofotómetro de Infrarrojo cercano (NIR, *Near-Infrared*) como detector. Los datos de solubilidad se correlacionan con el modelo empírico de Chrastil¹² satisfaciendo una regresión lineal múltiple en la cual la temperatura y la densidad de CO_2 se fijan como variables independientes. La solubilidad de los compuestos organometálicos se explica atendiendo a las diferentes estructuras de los ligandos de los compuestos de estudio. Es así como, para todos los metales estudiados, la solubilidad de los compuestos $Ce(tod)_4$, $Tb(tod)_3$, $Fe(tod)_3$ es la más alta en todos los casos. La solubilidad depende de la estructura del ligando y se incrementa, al aumentar la flexibilidad del grupo isobutilo en la estructura del ligando ya que mejora la protección o el blindaje del centro metálico, aumentando la solubilidad de estos compuestos en un orden de magnitud respecto a los ligandos thd y acac y siendo el $Fe(acac)_3$ el compuesto con la solubilidad más baja.

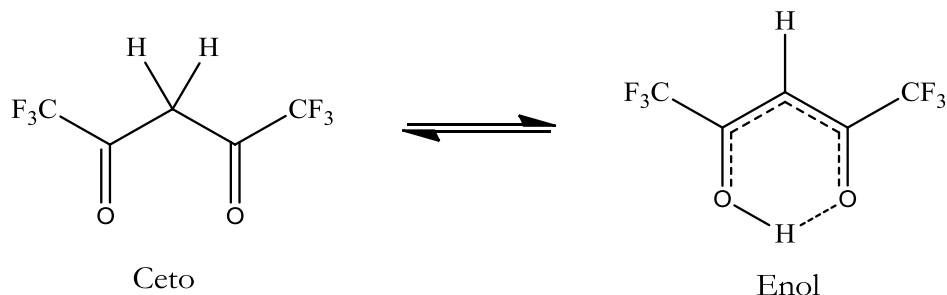
Otros compuestos organometálicos muy estudiados son los complejos metal – dialquiltiocarbamatos. En general, la solubilidad de estos compuestos en $scCO_2$ es baja, del orden de $10^{-5} - 10^{-6}$ mol/dm³ en un intervalo de temperatura entre 313 – 333 K a presiones entre 10 – 25 MPa.²³ Wai et al.⁷ demuestran que la incorporación de sustituyentes fluorados (fddc) a este tipo de ligandos favorece la solubilidad del complejo organometálico en el fluido supercrítico. Por otro lado, también estudian la relación entre la longitud de la cadena alquílica del ligando con la solubilidad, ya que al incrementarse la longitud de la cadena aumenta la solubilidad. El complejo metal – ligando fluorado incrementa su solubilidad en un orden de magnitud respecto al no fluorado. Concluyen que es más efectiva la incorporación de pequeños sustituyentes fluorados al ligando que incrementar la longitud de las cadenas alquílicas para ayudar a la solubilización del compuesto organometálico en $scCO_2$. Además comparan los datos experimentales obtenidos por un método estático, con los calculados a partir del parámetro de solubilidad mediante el método de contribución de grupos propuesto por Fedors et al.¹⁴ De esta manera, realizan una evaluación de los parámetros de solubilidad relativa de estos compuestos en el fluido supercrítico.

Cross et al.⁸ y Palo et al.²⁴ han estudiado la solubilidad de los complejos $\text{Cu}(\text{acac})_2$ y $\text{Cu}(\text{ddc})_2$, el primero y $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ el segundo, en scCO_2 utilizando un método dinámico para este fin. La solubilidad de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ y $\text{Cu}(\text{ddc})_2$ a 308, 318 y 328 K en un intervalo de densidad de CO_2 de $0.6 - 0.9 \text{ g/cm}^3$, es de 10^{-5} y 10^{-7} en fracción molar, respectivamente. Los datos de solubilidad de estos complejos de cobre se modelaron con la ecuación de estado de Peng – Robinson incorporando las reglas de mezcla de van der Waals. En el caso del complejo $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ su solubilidad fue medida a 308, 318 y 328 K entre 10.8 y 27.9 MPa de presión y estos datos se correlacionaron mediante una relación empírica en la cual la solubilidad varía linealmente con la densidad del CO_2 . La solubilidad de un compuesto en scCO_2 aumenta linealmente con la densidad a temperatura constante y aumenta con la temperatura a densidad constante.

La solubilidad de los hexafluoroacetilacetatonatos de Ni (II), de Cu (II) y de Cr (III) y el análogo de Cr no fluorado, fueron medidas por Ashraf – Khorassani et al.²⁵ a dos presiones distintas, 200 y 400 atm, a 333 K. El objetivo de este estudio era, no solo las medidas de la solubilidad de estos compuestos en scCO_2 , si no también el estudio de la eficiencia en la extracción o recuperación de estos complejos metálicos de disoluciones acuosas vía quelación *in – situ* usando scCO_2 . La técnica de medida de la solubilidad consiste en un método dinámico que posee una bomba de recirculación que asegura que el fluido supercrítico alcanza el grado de saturación por parte del complejo en estudio cuando se lleva a cabo la medida de la solubilidad. La detección se realiza mediante un espectrofotómetro UV-visible. Estos autores, comparan los datos obtenidos con los recogidos en la bibliografía^{23,26} y demuestran que los complejos metálicos con ligandos hfac exhiben una solubilidad mayor que los complejos $\text{Ni}(\text{acac})_2$ y $\text{Cu}(\text{acac})_2$ que presentan solubilidades muy bajas incluso a presiones altas de 400 atm. La solubilidad de sus análogos fluorados aumenta en dos órdenes de magnitud, lo que les hace viables para su utilización en la extracción o recuperación de metales.

Teniendo en cuenta la afirmación de Wai et al. acerca de las ventajas de la utilización de compuestos fluorados y lo observado por Ashraf – Khorassani et al., se podría explicar de manera general el comportamiento de los compuestos organometálicos fluorados del tipo β – dicetonas, como los derivados del ligando hfac en condiciones supercríticas. Estos muestran solubilidades más altas que sus análogos no fluorados, acac, debido a que el equilibrio ceto – enol que se produce en este tipo de ligandos está desplazado hacia la formación de la forma

enólica del ligando (esquema 3.1) frente a la forma ceto. Sin embargo para los complejos derivados del ligando acac la forma ceto y enol están en equilibrio 50:50.



Esquema 3.1. Equilibrio ceto – enol en los ligandos de tipo β – dicetonas.

En los ligando β – dicetonas fluorados la forma enólica predomina casi exclusivamente frente a la forma ceto a elevadas presiones y temperaturas, y se produce la migración de un hidrogeno desde el carbono α hasta los oxígenos de los grupos carbonilos, originando la deslocalización de la carga entre ellos. La forma enólica de la dicetona desprotonada ayudada por la presencia de sustituyentes fluorados aceptores de electrones, aumentan la acidez del ligando y favorecen la complejación del metal.¹¹ Así pues, la protección y/o apantallamiento del centro metálico por parte del ligando fluorado es más efectivo, y la solubilidad de estos compuestos es más alta que la de sus análogos no fluorados.

El uso de $scCO_2$ como disolvente o medio de reacción no se reduce solamente a su utilización en la extracción de metales mediante agentes quelantes como los ejemplos que se han citado anteriormente, si no que también incluye el desarrollo de nuevos procedimientos en la síntesis de materiales uniendo la química organometálica con la tecnología de los fluidos supercríticos. Esta combinación da lugar a nuevas herramientas para el empleo de complejos organometálicos como catalizadores en reacciones con SCF o como precursores en la fabricación de compuestos metal – soporte, controlando la formación de las partículas metálicas, el tamaño y su distribución en un soporte o matriz ya sea inorgánico o polimérico.^{15,27} El conocimiento de la solubilidad de precursores organometálicos en $scCO_2$ es esencial a la hora de elegir con criterio el compuesto adecuado para este propósito. Por esta razón en los últimos años se han publicado varios trabajos con estudios exhaustivos de medidas de solubilidad de los precursores metálicos más utilizados para síntesis de materiales en $scCO_2$.

Uno de los trabajos más completo es el publicado por Aschenbrenner et al.²⁷ en el cual han estudiado la influencia del tipo de ligando y del átomo metálico en la solubilidad de los

precursores organometálicos más utilizados en la bibliografía en scCO_2 . Con los datos obtenidos en su estudio y los recogidos en la bibliografía analizan los diferentes tipos de ligando (cp, cod, thd, acac) para un mismo metal, por ejemplo para el caso del Ru y el Ni. Los complejos estudiados excepto el acac, exhiben una solubilidad alta a 333 K. El complejo con thd es más soluble que el formado con acac debido a los grupos alquilo que posee, ya que estos son capaces de proteger el centro metálico de forma más eficaz.²² Un ligando neutro, cod, unido al complejo también mejora el blindaje del centro metálico frente a las moléculas de CO_2 proporcionando al precursor metálico una solubilidad más alta por ejemplo en el caso de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{cod})$. Para compuestos distintos formados con el mismo ligando, la solubilidad aumenta al aumentar el número de ligandos, es decir con un estado de oxidación del metal más grande. Por ejemplo, $\text{Ag}(\text{thd})$ es insoluble en scCO_2 mientras que $\text{Mn}(\text{thd})_3$, $\text{Fe}(\text{thd})_3$ y $\text{Cr}(\text{thd})_3$ tienen una solubilidad bastante alta en las mismas condiciones a 333 K y 15 MPa, debido al aumento del número de ligandos de uno a tres. Se pueden comparar los complejos $\text{Fe}(\text{cp})_2$, $\text{Ru}(\text{cp})_2$ y $\text{Os}(\text{cp})_2$ de distinto metal y mismo ligando. Estos metales pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica, y difieren en la masa atómica y en el tamaño. La solubilidad en este grupo de complejos es mayor cuanto menor es la masa y el tamaño del metal, por tanto la solubilidad de $\text{Fe}(\text{cp})_2$ es mayor que la de $\text{Ru}(\text{cp})_2$ y ésta mayor que la de $\text{Os}(\text{cp})_2$. Si consideramos metales del mismo periodo, como es el caso de los complejos $\text{Ni}(\text{cp})_2$, $\text{Co}(\text{cp})_2$, $\text{Cr}(\text{cp})_2$ y $\text{Mn}(\text{cp})_2$, la solubilidad depende de la distancia entre el metal y el ligando en el complejo, ya que a mayor distancia el blindaje del centro metálico es menor y la solubilidad es menor.

Yoda et al.²⁸ han estudiado la solubilidad de complejos organometálicos de acetilacetato de metales nobles como Pd, Pt, Ru, Rh y Ag en scCO_2 . Las medidas fueron obtenidas a 313 K y presiones entre 10 y 30 MPa mediante un método dinámico por inyección directa de una pequeña alícuota de la disolución precursor – scCO_2 en un cromatógrafo, HPLC, previamente calibrado. El análisis cromatográfico posee varias ventajas y es que permite llevar a cabo los experimentos con pequeñas cantidades de muestra de los precursores, el análisis mediante HPLC es muy sensible incluso con concentraciones de precursor disuelto muy bajas, y ofrece la posibilidad de usar cosolventes o modificadores con scCO_2 que no afectan al análisis del complejo metálico. La solubilidad de estos complejos depende de la valencia del centro metálico, para los complejos de Ru (III) y Rh (III) la solubilidad es más alta que para los complejos de Pd (II) y Pt (II) porque es mayor el número de ligandos. La solubilidad de $\text{Ag}(\text{acac})$ es muy baja debido a que posee un único ligando y éste no es suficiente para proteger el centro metálico frente a las moléculas de CO_2 .¹¹ Los

datos de solubilidad obtenidos se correlacionan usando el modelo de Chrastil de forma satisfactoria.

Para estudiar más profundamente la influencia de la estructura química del ligando en la solubilidad de los complejos organometálicos en scCO₂, Haruki et al. estiman teóricamente mediante el software COSMO-RS²⁹ esta relación, teniendo en cuenta la afinidad entre las moléculas. De esta forma corroboran que los datos que ellos obtienen concuerdan con los encontrados en la bibliografía para los complejos de Co(thd)₃ y Cr(thd)₃, entre 313 y 343 K y 10 y 20 MPa³⁰ y para los complejos de Fe, Fe(cp)₂, Fe(acac)₂ y Fe(acac)₃.³¹ La solubilidad del compuesto sólido depende tanto de la presión de vapor del complejo como del poder de solvatación del CO₂. La presión de vapor del Fe(cp)₂ es mayor que la del Fe(acac)₃ y su afinidad por el CO₂ sigue la misma tendencia, por lo tanto la solubilidad del Fe(cp)₂ también es mayor. De forma teórica, estiman el potencial químico de los complejos de hierro en CO₂ a baja presión como un potencial químico aparente que se relaciona inversamente con la afinidad del complejo de hierro por el CO₂. Así se establece que el complejo Fe(cp)₂ tiene el potencial químico aparente más bajo, seguido de Fe(acac)₂ y Fe(acac)₃, respectivamente. La afinidad, por tanto, con respecto al CO₂ es mayor para el Fe(cp)₂ que para el Fe(acac)₂ y el Fe(acac)₃ correspondiendo este mismo orden con la solubilidad medida en scCO₂.

Otros autores no se limitan solamente a la determinación de la solubilidad de un compuesto en scCO₂, estudiando el sistema binario formado por ambos si no que, añaden un elemento más al sistema, un cosolvente o modificador. Como se ha mencionado anteriormente, es común su uso pero muy complejo su comportamiento. Se sabe que el uso de un modificador de naturaleza polar, como son los alcoholes, incrementa el poder de solvatación del scCO₂ y por tanto favorece la disolución de los compuestos organometálicos en él. En algunos casos, se recomienda el uso de un modificador para incrementar la solubilidad de un precursor organometálico en scCO₂ en lugar de utilizar otro precursor del mismo metal que puede tener un coste demasiado elevado. Por tanto el uso de modificadores es una herramienta muy importante pero cuyo comportamiento en muchos procesos con fluidos supercríticos demanda un estudio exhaustivo. Los sistemas formados por un compuesto organometálico – scCO₂ – modificador son difíciles de estudiar por la complejidad del sistema ternario y el efecto que el cosolvente puede causar en el compuesto organometálico. Roggeman et al.³, Inada et al.⁴ y Ohashi et al.⁵ estudian el efecto que produce la adición de una pequeña cantidad de modificador en la solubilidad de compuestos organometálicos.

Roggeman et al.³ comprueban que la eficiencia en la extracción de metales en determinados entornos ambientales, mejora al añadir un 3 % en mol de cloroformo (CHCl_3) en scCO_2 . Observan que la solubilidad del complejo $\text{Fe}(\text{acac})_3$ utilizando el modificador aumenta en un orden de magnitud con respecto a las medidas de solubilidad sin modificador. Estudian este efecto mediante el desarrollo de un método espectroscópico con el cual determinan la composición local alrededor del complejo organometálico en la mezcla scCO_2 – cosolvente. Concluyen que los compuestos organometálicos prefieren ser solvatados por sustancias, en este caso el modificador, con tamaño y volatilidad intermedia entre el propio compuesto organometálico y el scCO_2 , incrementado su solubilidad en el SCF. Inada et al.⁴ estudian el tipo de interacción que se produce entre un compuesto organometálico de Cu, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, y el cosolvente EtOH en scCO_2 . Mediante espectrofotometría UV – visible determinan la formación de un aducto $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot (\text{EtOH})$ que se obtiene por coordinación directa en la posición axial de una molécula de etanol con el compuesto organometálico y origina cambios en la geometría del centro metálico favoreciendo su solubilidad.

Para entender mejor el efecto del modificador sobre la solubilidad de un soluto, Ohashi et al.⁵ estudian la asociación de las moléculas del compuesto organometálico $\text{Cr}(\text{acac})_3$ a través de enlaces de hidrogeno con las moléculas de cosolvente. Para ello comparan las constantes de disociación de los cosolventes estudiados: metanol, etanol, trifluoroetanol (TFE), 1,1,1,3,3,3 – hexafluoro – 2-propanol (HFP) y 3,5–bis(trifluorometil)fenol (BTMP). En primer lugar, determinan la solubilidad del $\text{Cr}(\text{acac})_3$ con HFP y BTMP en scCO_2 utilizando un método espectroscópico estático que les permite medir el espectro de absorción en la mezcla modificador – scCO_2 a 318 K y presiones de 10.1 y 20.3 MPa. La solubilidad del complejo aumenta en todos los casos con la concentración de cosolvente para ambas presiones, y es mayor cuando se utiliza como modificador BTMP, en lugar de HFP, TFE, metanol o etanol. Las constantes de disociación de los modificadores disminuyen en el mismo orden que la solubilidad del $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Estos autores relacionan de forma lineal las constantes de disociación de los modificadores con una constante de asociación entre las moléculas de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ obtenida de la constante de equilibrio de solubilidad del compuesto con las moléculas de modificador en scCO_2 . De esta relación lineal se deduce que al añadir un cosolvente capaz de formar enlaces de hidrógeno, la solubilidad de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ aumenta cuanto mayor sea la constante de disociación del cosolvente.

De los trabajos mencionados se puede extraer la importancia de obtener datos de solubilidad de los compuestos organometálicos en SCF ya sea con o sin modificador. La utilización de los compuestos organometálicos en combinación con los SCF es cada vez más común e interesante. Como ya se ha mencionando anteriormente se utilizan en procesos de extracción de metales de residuos sólidos o líquidos, en fabricación de materiales compuestos metal – soporte para catálisis o deposición de láminas metálicas para su uso como semiconductores y microchips y en catálisis heterogénea. El conocimiento de la solubilidad de estos precursores metálicos es parte imprescindible para el desarrollo de nuevos procesos. El reto de entender y controlar las variables que influyen en la solubilidad está actualmente en el horizonte de muchos investigadores ya que lograrlo permitiría optimizar y alcanzar con éxito el desarrollo de muchos procesos.

3.2. CELDA DE OBSERVACIÓN DE ALTA PRESIÓN Y VOLUMEN VARIABLE

La solubilidad de los precursores organometálicos medidos en esta tesis doctoral se ha determinado mediante un método estático, sabiendo la composición exacta de la mezcla antes de empezar la medida, utilizando una celda de visión de alta presión y volumen variable que permite la determinación visual del equilibrio de fases.³² La celda ha sido diseñada y construida enteramente en los talleres de asistencia a la investigación de la UCM. La celda de equilibrio consiste en una cámara cilíndrica de aproximadamente 15 cm³ de volumen útil de acero inoxidable 316 SS cuyo interior contiene un pistón móvil. Por un extremo está conectada a un generador de presión manual y por el otro extremo posee una ventana de zafiro a través de la cual se observa el interior de la cámara gracias a la iluminación que ofrece una fuente de luz a través de un boroscopio (Fiebert Endotech). El boroscopio tiene acoplado una cámara digital Moticam 2000, que está conectada a un ordenador que monitoriza y recoge la imagen del interior de la celda. El dispositivo experimental completo (figura 3.1), se puede dividir en dos módulos que pueden ser utilizados de forma independiente en otras aplicaciones. Cada módulo está montado sobre una tabla de madera y fijado a la mesa de laboratorio con sargentos.

El módulo 1 (figura 3.1.a) es el generador de presión manual. Consta de un émbolo que utiliza agua como fluido hidrostático, un manómetro (Swagelok) y dos válvulas de cierre, V1 y V2. V1 conecta el generador de presión con un reservorio de agua ya que si se acaba el recorrido del émbolo se pueda llenar otra vez y seguir aumentando la presión en el interior de la celda. V2 conecta el generador de presión manual con el módulo 2.

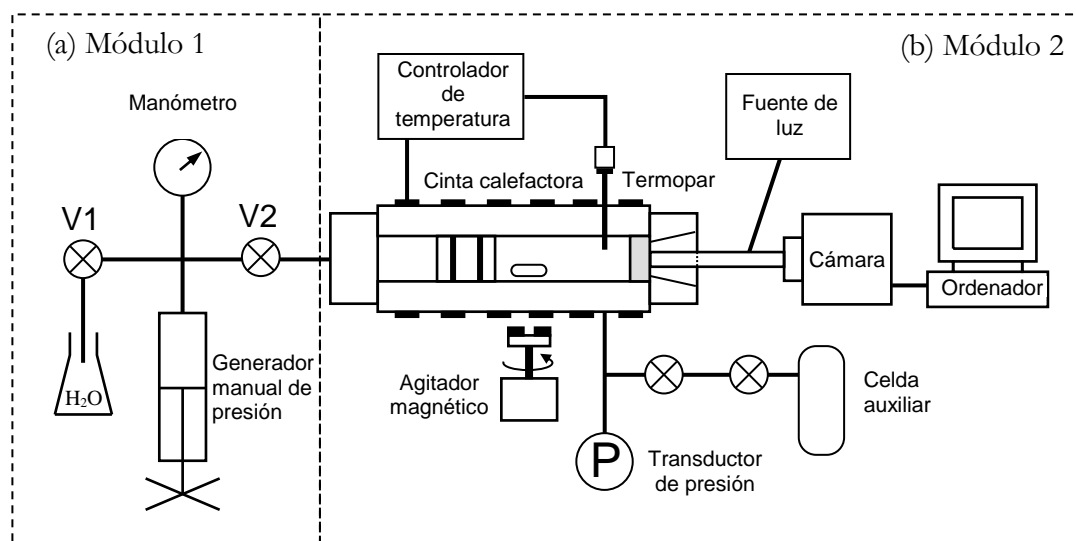


Figura 3.1. Esquema general de la celda de observación de volumen variable.

En el módulo 2 (figura 3.2.b) está la celda de equilibrio. En su interior hay un pistón móvil que es empujado hacia delante o hacia atrás por los aumentos o disminuciones de presión que se realizan con el generador manual. Un agitador magnético facilita la mezcla del soluto y del disolvente.

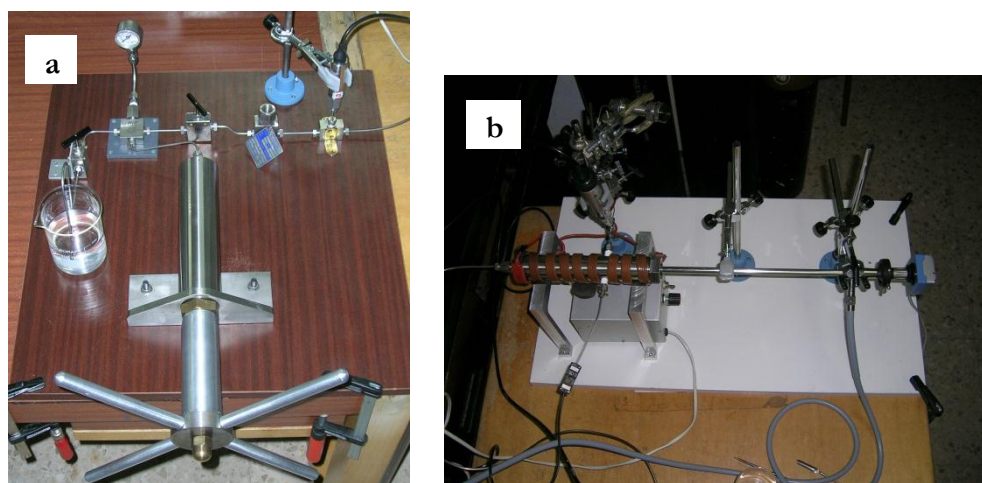


Figura 3.2. a. Módulo 1: presurizador manual de presión; b. Módulo 2: celda de equilibrio.

La celda se mantiene en condiciones isotermas con una cinta calefactora de silicona (Omegalux SRT051 – 040) enrollada en toda su longitud a la celda de equilibrio y conectada a un controlador de temperatura. El controlador suministra calor por medio de la cinta de manera que la temperatura medida en el interior de la celda, por un termopar tipo J con una precisión ± 0.05 K, se mantenga constante e igual a la establecida. La estabilidad del termostato se estima en ± 0.2 K. La presión se mide directamente en la parte de la celda que contiene la muestra por medio de un transductor de presión, Druck modelo PTX7511-1, precisión ± 0.15 %, que alcanza hasta 30.0 MPa conectado a un lector digital con una

precisión de medida de 0.01 MPa. El error en la medida de presión se ha estimado en $\pm (0.01 + 0.0015 P)$ MPa. Como medida de seguridad el dispositivo cuenta con un disco de ruptura que se rompe cuando la presión excede de 36 MPa.

Los compuestos sólidos o líquidos se introducen en la celda de equilibrio al inicio de su montaje. Se pesan en una balanza analítica AND GR – 200 de precisión ± 0.0001 g. El dióxido de carbono se transfiere al interior de la celda de equilibrio mediante diferencia de presión entre ella y una celda auxiliar en la que se encuentra almacenado. Por diferencia de pesada de la celda auxiliar se obtiene la cantidad de CO_2 añadida utilizando una balanza AND GX – 600 con una precisión de ± 0.001 g. El error en la composición de la mezcla se estima en el 0.1 %.

Los datos de solubilidad se obtienen de la siguiente manera: el contenido de la celda es presurizado de manera isoterma hasta que el soluto sea líquido o sólido se disuelve en el fluido supercrítico. A continuación la mezcla se descomprime lentamente hasta alcanzar el llamado “*cloud point*” en el que el sólido precipita o la fase líquida aparece y las distintas fases coexisten. El contenido de la celda se agita constantemente usando el agitador magnético. El soluto puede ser solubilizado y precipitado alternativamente para obtener un valor de presión mas preciso. La solubilidad en estas condiciones viene dada por las cantidades de sólido y fluido supercrítico introducidas en la celda.

Esta celda ha sido validada con anterioridad midiendo el sistema CO_2 – naftaleno tanto su solubilidad como la línea de equilibrio SLV. Así mismo se ha utilizado con anterioridad para medir la solubilidad del sistema CO_2 – dibenzofurano solo o con distintos modificadores.^{33,34}

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados en estos experimentos fueron CO_2 (Air Liquide 99.98 %), los precursores organometálicos: $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ y $(\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ (98 % pureza) proporcionados por Sigma – Aldrich y etanol (99.9 % pureza HPLC) suministrado por Panreac. Los reactivos se utilizaron directamente como los suministra el fabricante, sin proceso de purificación adicional.

Para el lote del producto $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ utilizado en estos ensayos el contenido en H_2O obtenido por el método de Karl Fischer es del 7.2 % que indica la presencia de dos moles de H_2O por mol de $\text{Ni}(\text{hfac})_2$. La cantidad de agua también se determinó mediante

análisis elemental. Los valores obtenidos para la muestra analizada de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ indican la presencia de dos moléculas de agua en la fórmula del compuesto (valores medidos: H, $1.31 \pm 0.3 \%$ y C, $22.9 \pm 0.3 \%$), $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

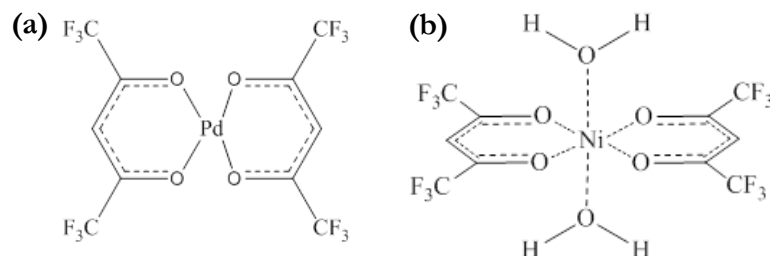


Figura 3.3. Estructura de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ (a) y posible estructura de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b).

Las medidas de solubilidad se realizaron utilizando la celda de equilibrio de alta presión y el procedimiento descritos en el apartado 3.2 del presente capítulo.³²

En ambos casos el procedimiento experimental es el mismo. Dado que es necesario conocer perfectamente la composición de la muestra a medir, es importante determinar con exactitud las cantidades de cada sustancia. Tanto el sólido como el CO_2 en la celda auxiliar añadido a la celda se determinan por pesada.

Antes de introducir la muestra en la celda de equilibrio, se introduce el pistón por la parte posterior. Una vez sellada la parte posterior, se añade la muestra por la parte anterior, se introduce un agitador magnético de teflón, se coloca el o-ring delantero, la ventana de zafiro, un disco de teflón de 2 mm de grosor y un anillo espaciador de acero inoxidable. El anillo de teflón impide que el espaciador de acero esté en contacto directo con la ventana evitando posibles roturas de ésta con la presión. La celda queda así perfectamente sellada y cerrada. Se cubre con la cinta calefactora y se coloca en el soporte donde se conecta a la línea de entrada del CO_2 . Se realiza una purga con CO_2 gas a temperatura ambiente directamente de la botella para desalojar el aire del interior de la celda y de la línea de entrada.

La celda auxiliar se introduce dentro de un baño a temperatura inferior a la del ambiente, 283.2 K, se conecta a la botella de CO_2 y el gas se transfiere de la botella a la celda auxiliar. Debido a la baja temperatura a la que se encuentra la celda el gas va condensando almacenándose CO_2 líquido en ella. A continuación, se conecta la celda auxiliar a la línea de entrada de la celda de equilibrio y se abren las válvulas. Inmediatamente la celda de equilibrio se llena de CO_2 gas pero como la celda auxiliar está a una temperatura más baja, el CO_2 líquido permanece en ella. Para transferir el CO_2 a la celda de equilibrio es necesario que la presión en la celda auxiliar sea mayor que la presión en la celda de equilibrio. Por tanto se

calienta la celda auxiliar con una bomba de calor. El CO_2 condensa en la celda de equilibrio observándose un menisco que va subiendo a medida que se va llenando. Se toma como referencia el nivel del menisco para saber aproximadamente cuanto CO_2 se está transfiriendo. Cuando éste llega alrededor de la mitad de la sección de la celda de equilibrio significa que se han añadido aproximadamente unos 10 g de CO_2 , aunque la cantidad exacta se determina posteriormente por diferencia de pesada.

Para obtener los datos de solubilidad, primero se fija la temperatura a la que se desea medir en el controlador, éste se encarga de estabilizarla y mantenerla constante tras esperar un cierto tiempo. El contenido de la celda se agita de manera constante con un agitador magnético. Según va aumentando la temperatura en el interior de la celda de equilibrio a volumen constante va aumentando también la presión y desaparece el menisco pasando a tener una sola fase. La temperatura y la presión están por encima de la temperatura y de la presión crítica del CO_2 , teniendo por tanto CO_2 supercrítico.

En estas condiciones se procede a presurizar la muestra de forma manual. Para ello, se abre la llave V2 que comunica los dos módulos descritos en el capítulo 3, figura 3.1. Se empuja el émbolo y el pistón se desplaza hacia delante. La respuesta ante este movimiento no es inmediata, lleva unos segundos hasta que se ve incrementada la presión en el medidor debido, probablemente, a rozamientos entre el o-ring y la pared de la celda. Al aumentar la presión en el interior de la celda de equilibrio, se asegura que todo el sólido introducido se disuelve en el CO_2 supercrítico. Una vez disuelto todo, se procede de manera contraria, disminuyendo la presión desplazando el pistón hacia atrás. Se observa como aparece un oscurecimiento o turbidez en el interior de la celda debido a la precipitación y/o condensación del sólido. En este momento se alcanza el “*cloud point*”. Este procedimiento se repite varias veces para asegurar una medida precisa en la presión.

Después de tomar los datos de presión para cada temperatura a una composición determinada, se descomprime la celda desplazando el pistón hacia atrás y se abre la llave de salida para despresurizar lentamente, recogiendo algún posible residuo de sólido que salga con el CO_2 gas en un vial con acetona.

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de la solubilidad para $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ y $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se llevó a cabo a tres temperaturas: 313.2, 323.2 y 333.2 K. Se eligieron estas temperaturas porque su uso es

muy habitual tanto en la determinación de la solubilidad de compuestos organometálicos como en los procesos de síntesis de materiales encontrados en la bibliografía.^{1,19}

3.4.1. Solubilidad de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en scCO_2

El $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ es uno de los precursores de Pd más común utilizado en la bibliografía para depositar partículas de Pd en diferentes soportes.^{35,36} Su elevada solubilidad en scCO_2 permite disolverlo de forma muy fácil y rápida en el scCO_2 y llevar a cabo los experimentos de deposición sabiendo que el precursor de Pd se encuentra totalmente disuelto en scCO_2 . Sin embargo, en la bibliografía no hay datos publicados sobre su solubilidad, de manera que se ha llevado a cabo la determinación experimental de la solubilidad del $\text{Pd}(\text{hfac})_2$.

En la figura 3.4 se muestran imágenes del interior de la celda de equilibrio. La imagen 3.4.a corresponde con el inicio del experimento para determinar la solubilidad del precursor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en scCO_2 . Una vez introducido el soluto y añadido el CO_2 se obtiene una composición de 0.5 % en masa de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en CO_2 , 4.11×10^{-4} en fracción molar, y se observan dos fases. Una de ellas corresponde con la fase vapor del CO_2 y la otra fase separada por el menisco corresponde al CO_2 líquido. En la fase líquida se ve el color rojizo debido al soluto que está casi totalmente disuelto en la fase líquida. Las condiciones de temperatura y presión que corresponden con esta imagen son 298.2 K y 6.0 MPa. Para dar comienzo al experimento se calienta la celda de equilibrio hasta alcanzar la situación que se muestra en la figura 3.4.b. En esta imagen el $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ está totalmente disuelto en el scCO_2 formando una sola fase homogénea que corresponde con las condiciones de 318.2 K y 9.3 MPa. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en este sistema es inferior a 1 hora.

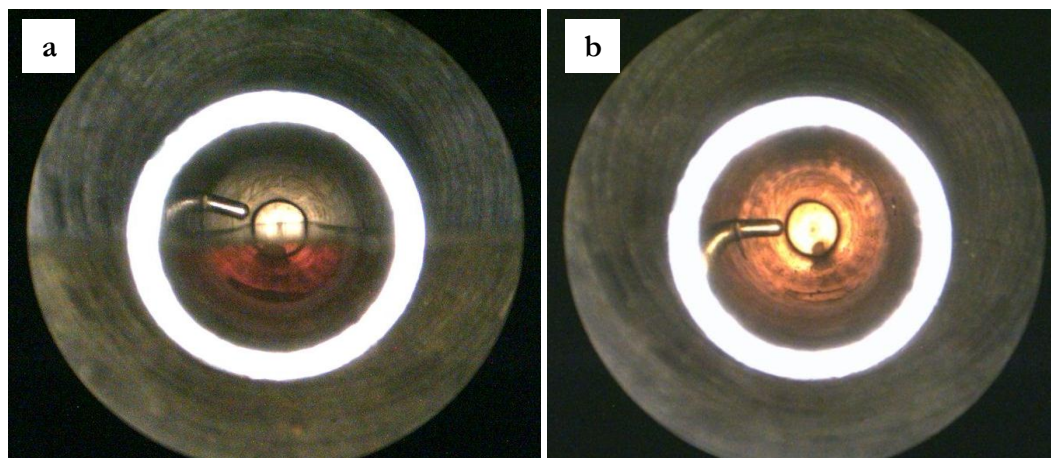


Figura 3.4. Imágenes del interior de la celda de equilibrio. a: $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en CO_2 líquido a 298.2 K y 6.0 MPa; b: $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ disuelto en scCO_2 a 318.2 K y 9.3 MPa. La composición de la mezcla $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ – CO_2 es de 0.5 % en masa.

Debido a la elevada solubilidad del $\text{Pd}(\text{hfac})_2$, se necesita mucha cantidad de sólido para poder alcanzar la saturación del scCO_2 , por lo tanto se ha determinado su solubilidad a una sola composición que se corresponde con una fracción molar de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ de 3.15×10^{-3} (3.60 % en masa) a las tres temperaturas: 313.2, 323.2 y 333.2 K que se ha indicado anteriormente. Las presiones de solubilización obtenidas para cada una de las tres temperaturas, junto con las densidades de CO_2 puro se recogen en la tabla 3.2.

Para cada temperatura la presión de solubilización corresponde a la presión a la cual se observa la precipitación del sólido: 8.9, 10.4 y 12.0 MPa. A 313.2 K y 8.9 MPa, condiciones de temperatura y presión moderadas, la solubilidad de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ es del 3.60 % en masa, es decir se puede disolver más de un 3 % del sólido en scCO_2 . Se comprueba de esta manera que el compuesto es muy soluble en el SCF como se describe en la bibliografía, y por lo tanto que es un precursor organometálico de Pd propicio para la síntesis de materiales soportados de Pd objeto de esta tesis doctoral. A temperaturas más altas, 323.2 y 333.2 K, las presiones de solubilización aumentan hasta 10.4 y 12.0 MPa, respectivamente.

Tabla 3.2. T y P de solubilización de una mezcla de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en CO_2 al 3.60 % en masa.

T / K	P / MPa	$\rho \text{ CO}_2^{37} / \text{kg m}^{-3}$
313.2	8.9	452.3
323.2	10.4	435.7
333.2	12.0	434.0

Este comportamiento es el esperado debido a la dependencia de la solubilidad del sólido con la densidad del fluido. A presión constante, disminuye la densidad del CO_2 al aumentar la temperatura y con ella disminuye la solubilidad del precursor organometálico.

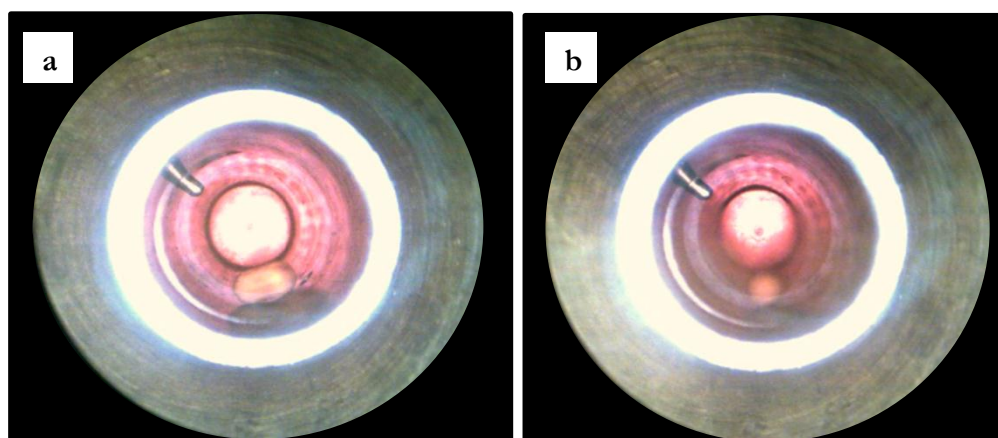


Figura 3.5. Imágenes del interior de la celda de equilibrio. a: $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en scCO_2 a 323.2 K y 12.0 MPa; b: precipitación del $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ disuelto en scCO_2 a 323.2 K y 10.0 MPa.

En la figura 3.5 se distingue perfectamente el comienzo de la precipitación del $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en scCO_2 al pasar de la imagen 3.5.a a la imagen 3.5.b. En este instante en el cual se ha disminuido la presión isotérmicamente a la temperatura de 323.2 K se observa el fenómeno de la precipitación o “*cloud point*” apareciendo turbidez en el interior de la celda de equilibrio. Por debajo de su presión de solubilización, 10.0 MPa (figura 3.5.b), se distingue más claramente la precipitación del compuesto organometálico y el interior de la celda de visión se vuelve totalmente opaca. La composición en la mezcla $\text{Pd}(\text{hfac})_2 - \text{CO}_2$ que corresponde a estas imágenes es la medida obtenida de este sistema cuyos valores de presión y temperatura se recogen en la tabla 3.2.

3.4.2. Solubilidad de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en scCO_2

Por la similitud en la naturaleza química entre el precursor $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con el precursor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ se ha llevado a cabo la determinación de su solubilidad a las tres temperaturas: 313.2, 323.2 y 333.2 K.

A diferencia del precursor de Pd, en este caso se conocían dos datos publicados en la literatura por Ashraf – Khorassani et al.²⁵ pero no existía ningún estudio más exhaustivo sobre el comportamiento del sistema $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ni la dependencia de la solubilidad de este compuesto con la temperatura y la presión y la relación con la densidad del CO_2 .

Sorprendentemente al inicio de los experimentos para determinar la solubilidad de este precursor se observó que la disolución del precursor metálico, a diferencia del anterior, requiere no solo de agitación constante, si no que los tiempos necesarios para la disolución completa del compuesto en scCO_2 fueron incluso mayores de 24 horas.

A la vista de la dificultad a la hora de alcanzar el equilibrio en este sistema $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ y las limitaciones del dispositivo experimental no se pudieron determinar composiciones mayores en fracción molar de 2×10^{-4} .

Tabla 3.3. Solubilidad de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CO_2 .

P / MPa	$y_2 \times 10^5$ $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	% $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (masa)	$\rho \text{ CO}_2^{37} / \text{kg m}^{-3}$
313.2 K			
9.4	2.95	0.0341	571.3
10.4	5.05	0.0583	657.2
10.5	5.67	0.0656	662.6
12.4	8.30	0.0958	730.2
19.7	14.05	0.1625	837.8
22.7	15.55	0.1799	863.5
23.3	15.93	0.1850	868.0
323.2 K			
10.8	3.05	0.0353	448.1
11.9	5.76	0.0666	580.7
13.2	8.30	0.0958	646.0
18.8	14.05	0.1622	769.7
19.7	15.55	0.1795	781.5
21.6	15.93	0.1839	803.3
25.1	17.11	0.1979	835.7
333.2 K			
12.3	3.02	0.0350	458.9
13.2	4.30	0.0497	519.7
13.9	5.67	0.0656	558.2
14.5	6.45	0.0745	585.7
15.1	8.30	0.0959	609.3
16.0	10.10	0.1167	638.8
17.7	14.05	0.1622	682.0
18.5	15.55	0.1795	698.4
19.3	15.93	0.1839	713.0
22.1	17.11	0.1975	754.5
24.4	20.23	0.2335	781.1

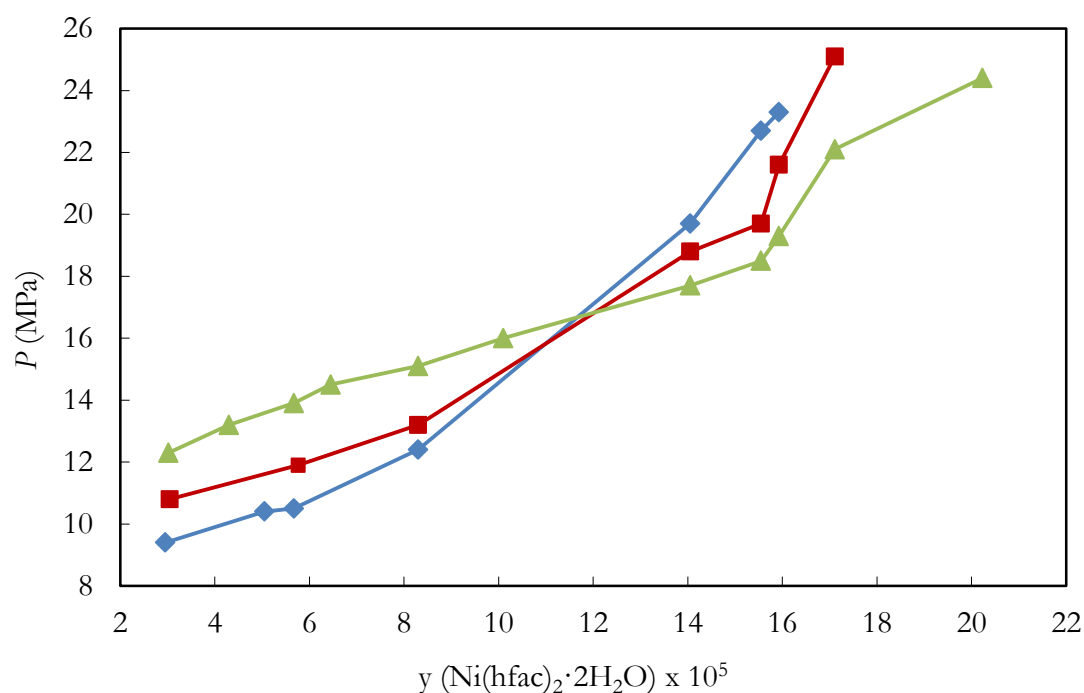


Figura 3.6. Diagrama P -composición del sistema $\text{CO}_2 + \text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a las temperaturas de: 313.2 K (◆); a 323.2 K (■); y a 333.2 K (▲).

En primer lugar se observó que la solubilidad de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es mucho menor que la encontrada para su análogo Pd(hfac)_2 , siendo la diferencia entre ambos de dos órdenes de magnitud. A pesar de la similitud entre los cationes Pd (II) y Ni (II) la mayor afinidad electrónica del Ni provoca la expansión de la esfera de coordinación típica de estos elementos, d^8 , de plano cuadrada a octaédrica. En el caso del complejo no fluorado de Ni, Ni(acac)_2 , en la bibliografía se describe la formación de trímeros con coordinación octaédrica. Si se intercambia el ligando acac por otros ligandos más voluminosos por impedimento estérico se puede mantener la estructura monomérica.³⁸ Sin embargo, al remplazar el ligando acetilacetato por su homólogo fluorado, los átomos de F favorecen la formación del complejo octaédrico y en presencia de moléculas dadoras como las moléculas de H_2O se forma el aquo-complejo, $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En la tabla 3.3 se recogen los datos de las medidas de la solubilidad de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CO_2 a 313.2, 323.2 y 333.2 K. En ella se indican los datos de la solubilidad en fracción molar y en porcentaje en peso del $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respecto al CO_2 a distintas presiones y la densidad del CO_2 puro para cada una de las condiciones de medida.

En estos experimentos la estabilidad en la T durante la medida se estima igual a 0.2 K, mientras que la reproducibilidad en la medida de la P en el “cloud point” es de 0.05 MPa.

La figura 3.6 muestra una representación gráfica de los datos que se recogen en las tablas anteriores. Se representa un diagrama P – composición del sistema $\text{CO}_2 + \text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a las temperaturas estudiadas.

Como se puede ver en la figura, y más detalladamente en la tabla, los valores de solubilidad de este compuesto son muy bajos tanto a 313.2 como a 333.2 K que es la temperatura más alta a la que se ha medido. Para cada temperatura, la solubilidad aumenta con la presión en la mezcla. Al aumentar la presión de scCO_2 aumenta su densidad y por tanto su poder solvatación lo que provoca incrementos en la solubilidad del compuesto.

Con respecto a la dependencia de la solubilidad con la temperatura a presiones constantes se observan dos comportamientos: a fracciones molares menores de aproximadamente 11×10^{-5} la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura a presión constante. Sin embargo a fracciones molares más elevadas, la solubilidad aumenta con la temperatura a presión constante. Este cambio en la variación de la solubilidad con la temperatura se conoce como fenómeno de entrecruzamiento y es característico en muchos sistemas.

El fenómeno de entrecruzamiento es consecuencia de dos efectos opuestos. Un aumento de la temperatura a presión constante provoca, por un lado una disminución de la densidad del disolvente, lo que tiende a disminuir la solubilidad, y por el otro, un aumento de la presión de vapor del sólido y consecuentemente de su solubilidad. Para presiones cercanas al punto crítico, la variación de la densidad con la temperatura es muy alta, por lo que predominará el primer efecto, mientras que para presiones superiores al punto crítico la variación de la densidad con la presión no es tan pronunciada con lo que predomina el segundo efecto.³⁹ En este caso, el entrecruzamiento de las líneas de solubilidad del compuesto a cada temperatura se observa claramente en la gráfica. La zona de entrecruzamiento corresponde a fracciones molares entre 10×10^{-5} y 14×10^{-5} , que corresponden a presiones entre 16.0 y 18.0 MPa.

El compuesto $\text{Ni}(\text{hfac})_2$ ha sido estudiado previamente en la bibliografía mediante un método analítico dinámico a 333 K y 200 y 400 atm.²⁵ Estos datos difieren bastante de los obtenidos con la celda de visión utilizada en este estudio. En concreto la solubilidad publicada a 333 K y 200 atm es de 8×10^{-3} en fracción molar, mientras que las medidas en este trabajo a la misma temperatura y presiones cercanas, entre 19.3 y 22.1 MPa, son de 15.93×10^{-5} y 17.11×10^{-5} , respectivamente, aproximadamente dos órdenes de magnitud más

bajas. Las diferencias encontradas pueden ser debidas a la distinta técnica de medida empleada, así como a la distinta pureza de la muestra. Ashraf – Khorassani et al.²⁵ no describen en su trabajo la pureza del precursor Ni(hfac)_2 utilizado. En la bibliografía es habitual que las solubilidades obtenidas por métodos dinámicos sean superiores a los estáticos, siendo estas últimas más precisas.

En nuestro caso, es tan importante el método de medida utilizado como conocer la composición del compuesto objeto de la medida. El compuesto fue utilizado tal como es proporcionado por la empresa suministradora sin ningún tipo de tratamiento ni purificación adicional como se mencionó antes, por lo tanto y tras la confirmación por análisis elemental el precursor utilizado en este trabajo presenta dos moléculas de H_2O posiblemente coordinadas al centro metálico. Aunque para los datos de la bibliografía los autores se refieren al compuesto como Ni(hfac)_2 se ha de destacar que el compuesto ha sido suministrado por Sigma – Aldrich como en nuestro caso, por lo que existe una sospecha razonable de que el compuesto medido en este trabajo sea en realidad $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En relación con la existencia de compuestos hidratados, algunos autores han demostrado que la presencia de moléculas de agua de coordinación o de hidratación en el complejo puede disminuir la solubilidad del compuesto. Otros autores han demostrado previamente la baja solubilidad en los compuestos hidratados. Lagalante et al.¹⁰ han determinado la elevada solubilidad del hexafluoroacetilacetato de Cu (II) (Cu(hfac)_2) en scCO_2 en comparación con su análogo monohidratado ($\text{Cu(hfac)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Saito et al.⁴⁰ también han comparado la solubilidad de los complejos acetilacetato de Co (II) y de Mn (III) en scCO_2 . Para ambos metales (M) la solubilidad del complejo hidratado correspondiente $\text{M(acac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es mucho menor que la solubilidad del complejo no hidratado M(acac)_3 . En estos ejemplos, la comparación se hizo entre los compuestos con diferentes estados de oxidación y por tanto diferente número de ligandos tipo β -dicetona. Aunque en estos trabajos no se investiga en profundidad la explicación para este comportamiento, en el caso de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, las moléculas de H_2O en los complejos metálicos pueden ser capaces de formar enlaces de hidrógeno intermoleculares y en consecuencia formar una red compleja, lo que explicaría la menor solubilidad de estos compuestos en scCO_2 .^{2,15}

Los datos de solubilidad de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenidos que se muestra en la tabla 3.3 y se correlacionan con los dos modelos semiempíricos descritos anteriormente. Para la obtención de los parámetros de ajuste tanto en el modelo de Chrastil como en el modelo de

Mendez – Santiago y Teja se ha minimizado la desviación estándar relativa (RSD) entre los valores experimentales y los calculados de la solubilidad que está definida por:

$$\text{RSD}\% = 100 \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N \frac{(y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}})^2}{y_{\text{exp}}^2} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

donde N es el número de datos experimentales, y_{cal} es la solubilidad calculada, y y_{exp} es la solubilidad experimental. Los valores de RSD para cada modelo e isoterma se recogen en la tabla 3.4.

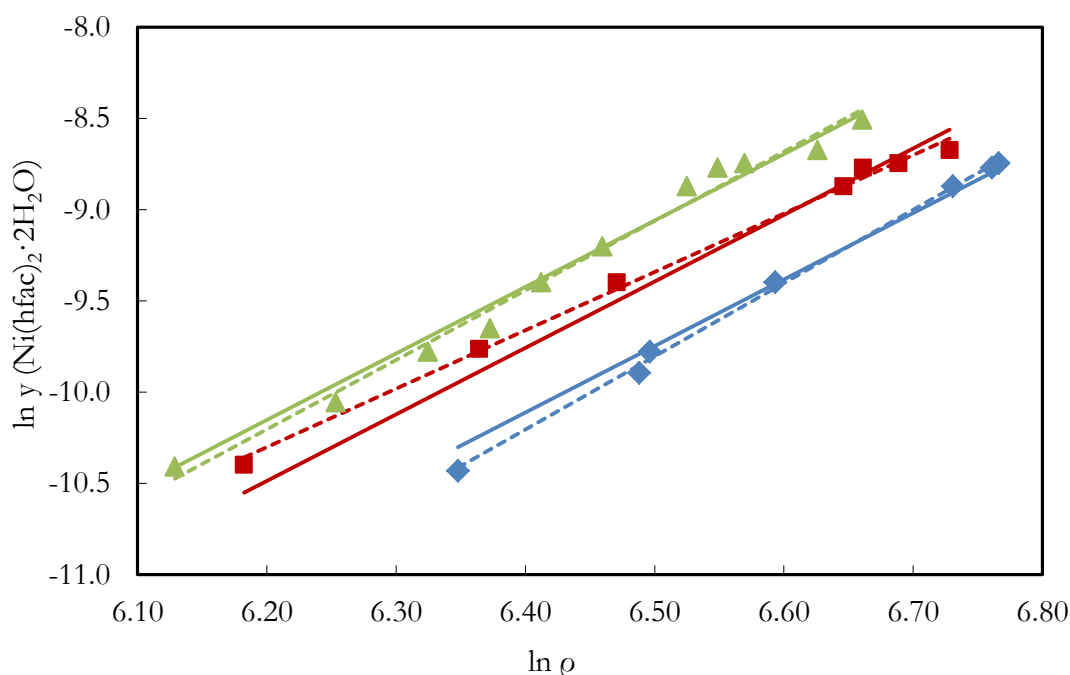


Figura 3.7. Correlación de solubilidades de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CO_2 con la ecuación de Chrastil: valores experimentales: (◆): 313.2 K; (■), 323.2 K; (▲), 333.2 K. Correlación con el modelo según la ecuación (3.6) independiente de la temperatura: línea discontinua (---); y con la ecuación (3.7) dependiente de la temperatura: línea continua (—).

En primer lugar, se ha realizado la correlación de los datos experimentales utilizando el modelo de Chrastil. La ecuación de Chrastil establece una relación lineal entre el logaritmo de la concentración de soluto en un gas a alta presión y el logaritmo de la densidad de dicho gas. Para ello, se han utilizado las dos ecuaciones propuestas, una en la que los parámetros son independientes de la temperatura (3.6) y aquella en la cual la temperatura y la densidad del CO_2 son las dos variables de la ecuación (3.7).

Tabla 3.4. Parámetros de ajuste a las ecuaciones de los modelos de Chrastil y el modelo de MST a cada temperatura y su desviación estándar relativa.

Modelo	Parámetros	T / K	RSD %
Chrastil (ecuación 3.6)	$a = 3.6 \pm 0.1$	313.2	2.7
	$b = -22.0 \pm 0.8$	323.2	2.9
	$c = -3583 \pm 225$	333.2	2.3
Chrastil (ecuación 3.7)	$a' = 4.01 \pm 0.08$ $b' = -35.9 \pm 0.5$	313.2	1.0
	$a' = 3.20 \pm 0.09$ $b' = -30.1 \pm 0.6$	323.2	1.3
	$a' = 3.80 \pm 0.15$ $b' = -33.8 \pm 1.0$	333.2	2.1
MST (ecuación 3.13)	$A = -7647 \pm 258$	313.2	2.8
	$B = 2.63 \pm 0.05$	323.2	2.9
	$C = 11.5 \pm 0.7$	333.2	2.4

En la figura 3.7 se muestra la representación gráfica de los datos experimentales y la correlación de los mismos al modelo de Chrastil con ambas ecuaciones. El ajuste de los datos experimentales de forma simultánea a las tres temperaturas, 313.2, 323.2 y 333.2 K proporciona unos valores de RSD% entre 2.3 – 2.9 %, siendo la desviación más alta para el ajuste a 323.2 K. Por otro lado, la desviación para cada temperatura cuando se ajusta de forma independiente disminuye a 313.2 y 323.2 K, mientras que no cambia mucho a 333.2 K. La figura 3.7 compara los resultados del ajuste al modelo Chrastil utilizando las ecuaciones (3.6) y (3.7). La gráfica muestra que la pendiente de la representación del logaritmo de la solubilidad frente al logaritmo de la densidad de CO_2 son más parecidas a las temperaturas de 313.2 y 333.2 K, sin embargo para la temperatura de 323.2 K se observan las mayores diferencias. De la tabla 3.4 se puede extraer que la desviación a 323.2 K para el ajuste simultáneo es la mayor de todas, 2.9 %. El error es mayor particularmente a las composiciones más pequeñas debido a la baja solubilidad de este compuesto.

De la misma manera, los datos experimentales a las tres temperaturas, se ajustaron al modelo de Méndez – Santiago y Teja (3.13). Al igual que con el modelo anterior los parámetros de ajuste junto con sus desviaciones estándar relativas se muestran en la tabla 3.4.

En la figura 3.8 se muestra la representación gráfica de los datos experimentales de la solubilidad a las tres temperaturas estudiadas, 313.2, 323.2 y 333.2 K, en función de la densidad de CO_2 puro. Según el modelo MST descrito anteriormente, si se lleva a cabo la representación de $T\ln(y_2P) - CT$ frente a la densidad, todos los datos experimentales independientemente de la temperatura y presión a la que se obtuvieron convergen en una línea recta, confirmando la coherencia de los datos medidos a las tres temperaturas.

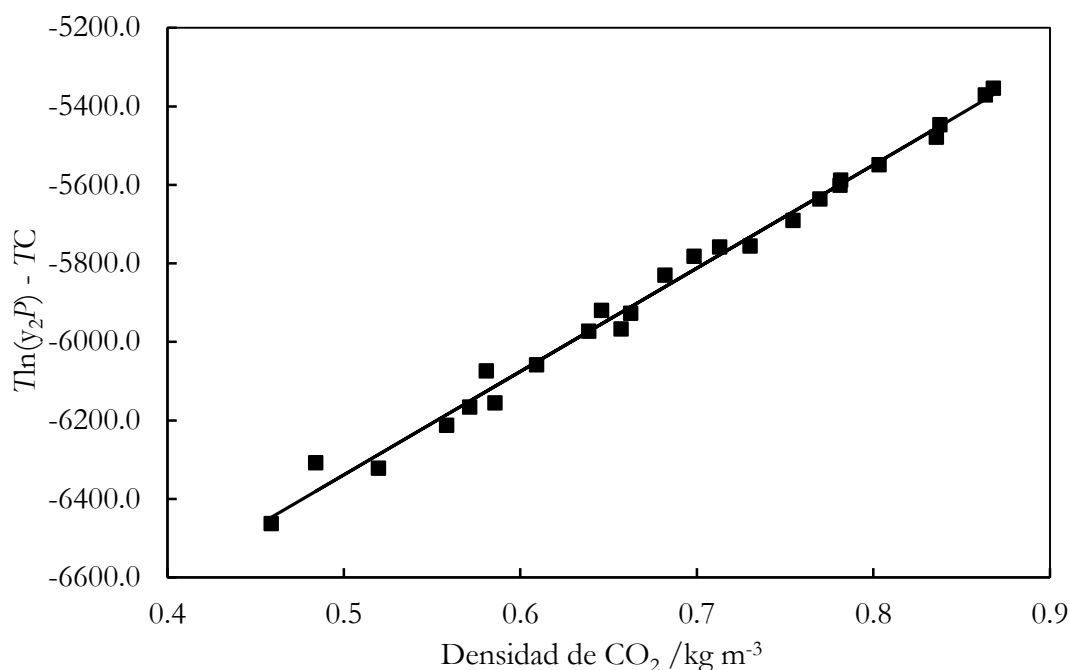


Figura 3.8. Solubilidad de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CO_2 supercrítico en función de la densidad de CO_2 puro siguiendo el modelo MST: (■) datos experimentales; (—) línea de ajuste del modelo.

Las desviaciones estándar relativas para este ajuste a cada temperatura son similares a los obtenidos con el modelo de Chrastil cuando el ajuste se realiza de forma simultánea (ecuación 3.6). En la tabla 3.4 se observa que la RSD se encuentra entre 2.4 y 2.9 %. Solo algunos datos experimentales presentan desviaciones mayores de esta línea de consistencia. Estos son los pertenecientes a las medidas a 323.2 K, que como con el modelo anterior, presentan una RSD mayor, en torno al 3 %. Al igual que con el modelo anterior, estos datos corresponden a las fracciones molares de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ más pequeñas y por tanto las que poseen más error. Aun así, los resultados obtenidos de las correlaciones a los tres modelos propuestos son buenos.

3.4.3. Solubilidad de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en scCO_2 modificado con etanol

Dada la baja solubilidad de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en scCO_2 , se abordó la medida de la solubilidad de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en scCO_2 modificado con etanol.

La primera diferencia que se detectó al adicionar una pequeña cantidad de modificador (5 % en mol) en el sistema $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ para la composición en fracción molar más alta medida anteriormente sin utilizar modificador, del orden de 20×10^{-5} en fracción molar, es que, el método no era capaz de determinar la presión de solubilización. Es decir, a la temperatura más baja a la que se podía medir, no se observó ningún tipo de precipitación, lo que confirmó el aumento de la solubilidad del complejo metálico en scCO_2 con ayuda del modificador.

Tras esta primera observación, se determinó la solubilidad de este compuesto en scCO_2 modificado con etanol a fracciones molares más altas desde 1.11×10^{-3} hasta 5.53×10^{-3} y cantidades de modificador entre 2.61 y 6.46 % en mol en scCO_2 . Los datos de solubilidad determinados fueron dos órdenes de magnitud mayores que los obtenidos sin usar modificador a temperaturas y presiones similares. En la tabla 3.5 se recogen los datos de solubilidad de forma más detallada.

En la figura 3.9 se presentan algunas imágenes correspondientes al interior de la celda de equilibrio durante un experimento para determinar la solubilidad de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en scCO_2 modificado con etanol. La composición de la mezcla correspondientes a las imágenes 3.9(a – c) corresponden a 1.25 % en peso de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.11×10^{-3} en fracción molar) y 5.17 % en mol de EtOH. En el caso de la imagen 3.9.d la composición de la mezcla que corresponde con esta imagen es 1.8 % en peso de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 4.5 % en mol de EtOH. En este último caso, la imagen que se presenta en la figura 3.9.d corresponde a varios días de experimento.

La imagen 3.9.a corresponde al llenado de la celda de equilibrio a 298.2 K y 6.0 MPa. En su interior se observan tres fases correspondientes a una fase sólida, la cual pertenece a restos de sólido sin disolver, una fase líquida coloreada ligeramente verdosa correspondiente a la mezcla $\text{CO}_2 - \text{EtOH}$ en la cual hay parte del sólido disuelto, y una tercera fase en forma de vapor. El color verde indica la preferencia del sólido por estar disuelto en la fase correspondiente. Cuando el sistema se calienta hasta la temperatura de 333.2 K y 14.0 MPa se observa la imagen 3.9.b. A estas condiciones, el sistema está en estado supercrítico donde

se observa una sola fase homogénea. Al disminuir la presión hasta 12.2 MPa de manera isoterma se observa la imagen 3.9.c. En ésta aparece la separación de fases desde una fase única homogénea a una fase líquida y una fase vapor en equilibrio.

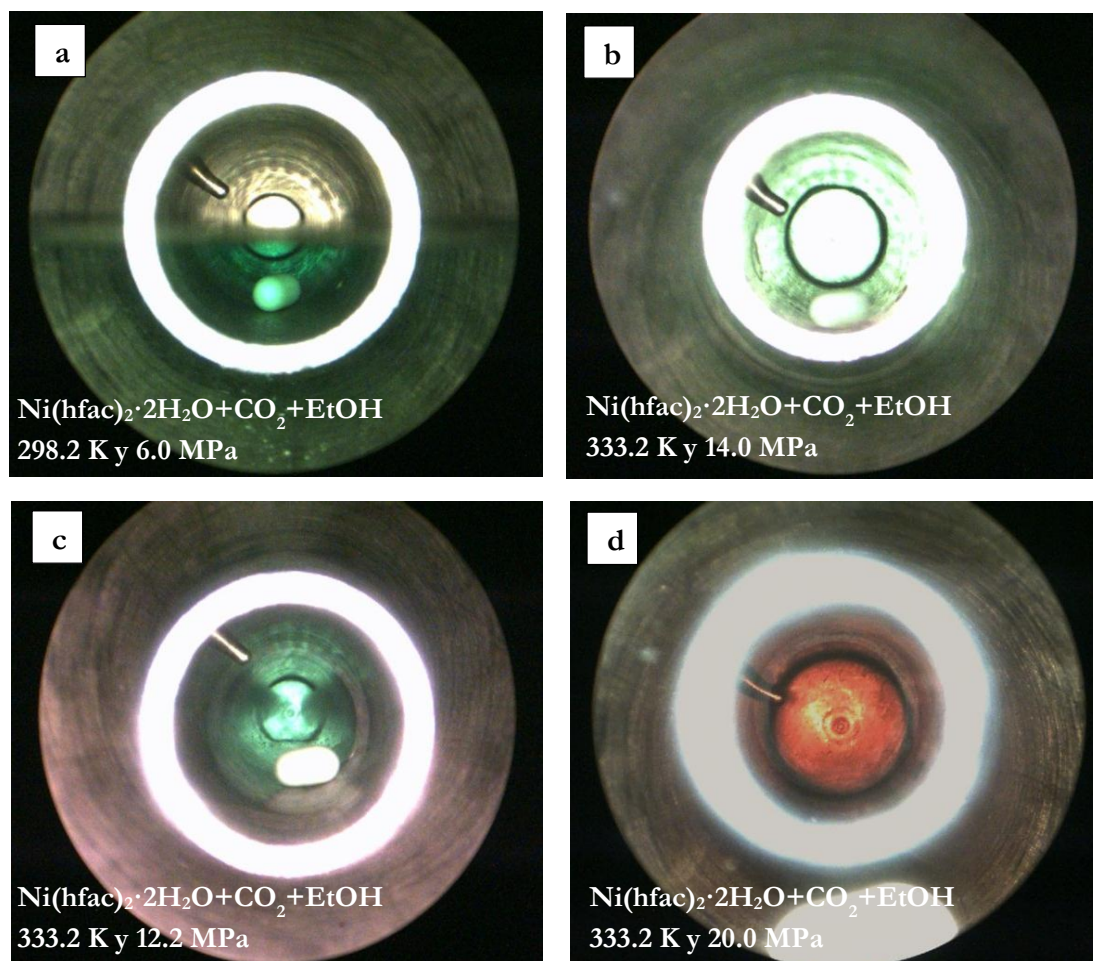


Figura 3.9. Imágenes del interior de la celda de visión del sistema $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{EtOH}$.

A estas concentraciones de EtOH cercanas al 5 % en mol, las presiones de solubilización son prácticamente independientes de las concentraciones de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tabla 3.5). No se observan cambios significativos en el intervalo de concentraciones de soluto medidas. Las presiones de solubilización a las que tiene lugar la separación de fases líquido – vapor son ligeramente mayores que las encontradas para el sistema $\text{CO}_2 - \text{EtOH}$.^{41,42}

A las temperaturas de 313.2, 323.2 y 333.2 K y concentraciones de modificador próximas al 5 % en mol de EtOH, la separación de fases para el sistema $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{EtOH}$ se localizó en valores medios de presión de 8.9 ± 0.3 MPa, 10.7 ± 0.2 MPa y 12.4 ± 0.3 MPa, respectivamente.

Tabla 3.5. Solubilidad de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CO_2 modificado con etanol a 308.2, 313.2, 323.2 y 333.2 K.

% mol EtOH	P /MPa	$j_2 \times 10^3$ $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	% $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (masa)
308.2 K			
4.35	7.2	3.93	4.36
313.2 K			
5.17	8.8	1.11	1.25
5.71	9.3	1.33	1.51
4.35	8.7	3.93	4.36
2.61	9.5	5.53	6.04
323.2 K			
5.17	10.6	1.11	1.25
5.71	10.8	1.33	1.51
4.35	10.5	3.93	4.36
6.46	11.0	2.66	2.98
2.61	11.0	5.53	6.04
333.2 K			
5.17	12.3	1.11	1.25
5.71	12.3	1.33	1.51
4.35	12.2	3.93	4.36
4.49	12.8	1.61	1.83
2.61	12.6	5.53	6.04

Si se comparan estos datos los del sistema CO_2 - EtOH, se observan ligeras diferencias. La separación de fases se localiza para las mismas temperaturas, 313, 323 y 333 K, e igual concentración de EtOH (~ 5 % en mol) en el diagrama del sistema binario de la figura 3.10 a presiones de 7.9 MPa,⁴¹ 9.1 MPa⁴² y 10.0 MPa⁴¹ respectivamente. Dada la facilidad del etanol para disolver el precursor metálico $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, éste es capaz de desplazar el equilibrio líquido – vapor del sistema CO_2 – EtOH hacia presiones ligeramente más elevadas. Respecto a las distintas concentraciones de $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ medidas, entre 1.11×10^{-3} y 2.66×10^{-3} en fracción molar, para una concentración dada de modificador (5 % en mol), el “*cloud point*” aparece casi a la misma presión para todo el intervalo de concentraciones estudiado.

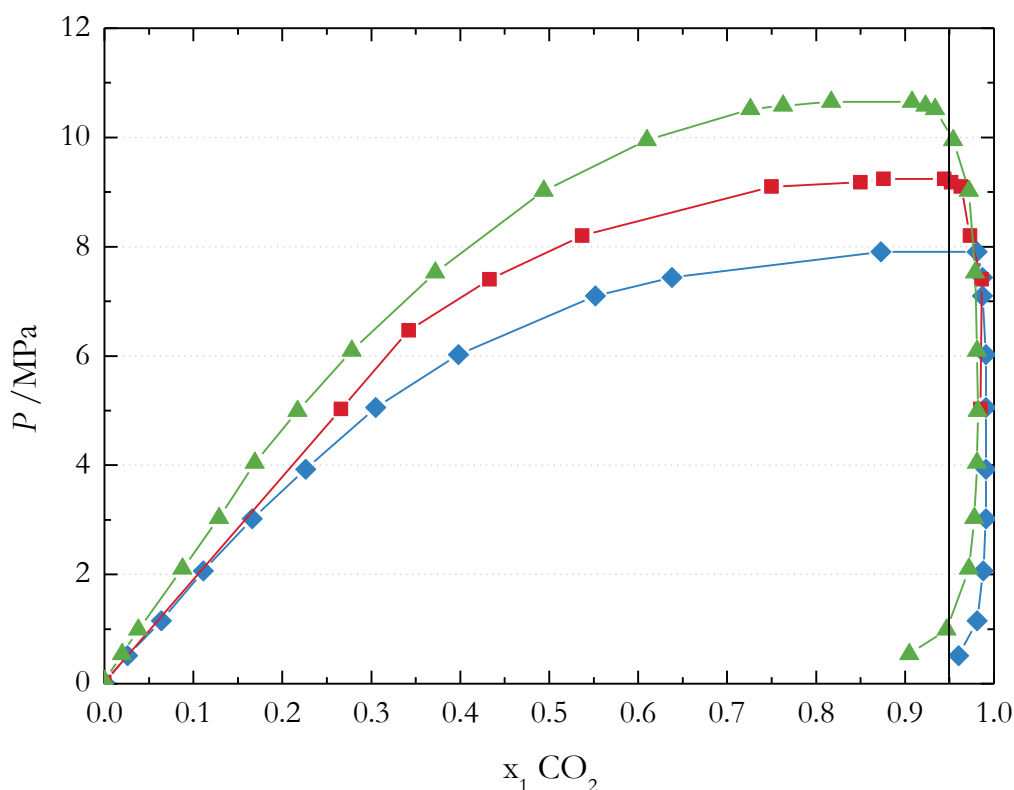


Figura 3.10. Diagrama líquido-vapor para el sistema CO_2 + etanol: (\blacktriangle) 333 K ⁴¹; (\blacksquare) 323 K ⁴²; (\blacklozenge) 313 K.⁴¹

Si se disminuye la concentración de modificador a 2.6 % en mol, no se producen cambios significativos en las presiones del “*cloud point*”, solo a la temperatura de 313.2 K se observa un ligero aumento de la presión de solubilización.

A la temperatura más baja, 308 K, solo se determinó una presión de solubilización a una composición de sólido de 3.93×10^{-3} en fracción molar. En el sistema binario CO_2 – EtOH a 308 K y 5 % en mol de etanol, se localiza la presión de solubilización en 7.0 MPa.⁴³ Esta presión es similar a la medida para el sistema $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – CO_2 – EtOH que se determinó, a las mismas condiciones, en 7.2 MPa. En este caso el desplazamiento de la presión de solubilización respecto del sistema binario observado es mucho menor que a las temperaturas más elevadas y se podría considerar como parte del error en la medida de la presión.

La adición de etanol como modificador a la mezcla $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – CO_2 provoca un aumento de la solubilidad del $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en scCO_2 de dos órdenes de magnitud. Una posible explicación es que las moléculas de etanol sean capaces de romper la red formada por los enlaces de hidrogeno intermoleculares que se puedan formar por las moléculas de agua

coordinadas al Ni en las moléculas del precursor, aumentando así su solubilidad en la mezcla EtOH – CO₂.

Por otro lado, en algunos experimentos de medida de la solubilidad del Ni(hfac)₂·2H₂O que se llevaron a cabo manteniendo el compuesto en la celda de visión durante varios días se observó sorprendentemente un cambio sustancial en la coloración de la mezcla Ni(hfac)₂·2H₂O – CO₂ – EtOH de verde a rojizo.

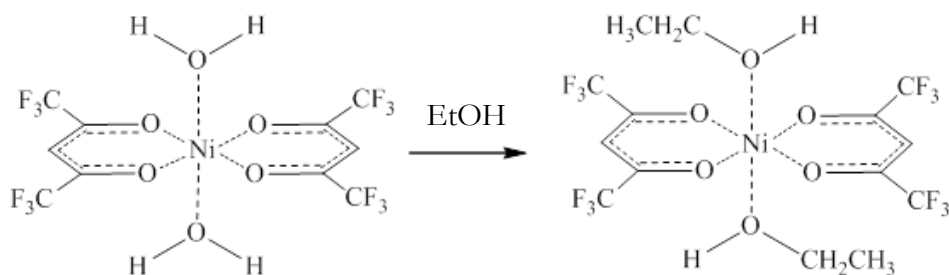


Figura 3.11. Posible estructura química del aducto Ni(hfac)₂·2EtOH

En la figura 3.9.d se muestra una imagen del interior de la celda de equilibrio en la que, a las condiciones que aparecen en la figura: 333.2 K y 20.0 MPa, el sistema presenta un color rojizo manteniendo la mezcla en una sola fase homogénea, mientras que las imágenes 3.9.a – c presentan una coloración verdosa.

El cambio de coloración indica un cambio en la coordinación del complejo al adicionar etanol. Una posibilidad es que a alta presión y relativamente alta temperatura lentamente se intercambien ligandos H₂O por EtOH hasta llegar a formar el aducto con etanol de la figura 3.11.

La formación de aductos con etanol del complejo organometálico de Ni análogo al estudiado aquí, Ni(acac)₂, se recoge en la bibliografía.^{44,45} En estos casos, se lleva a cabo la síntesis de los aductos organometálicos con etanol a partir del Ni(acac)₂ anhidro por recrystalización con etanol. Al introducir dos moléculas de EtOH en la estructura química de la molécula, ésta cambia su coordinación. El centro metálico pasa de tener un entorno plano cuadrado a un entorno octaédrico distorsionado. El aducto Ni(acac)₂·2EtOH con las dos moléculas de etanol enlazadas al Ni en las posiciones axiales tiene mayor estabilidad.

El nuevo complejo formado en la celda de visión (figura 3.9.d) se recogió tras la despresurización, y fue posteriormente analizado por espectroscopía UV-visible en etanol. La figura 3.12 compara este espectro con el de una disolución del compuesto comercial de partida en etanol.

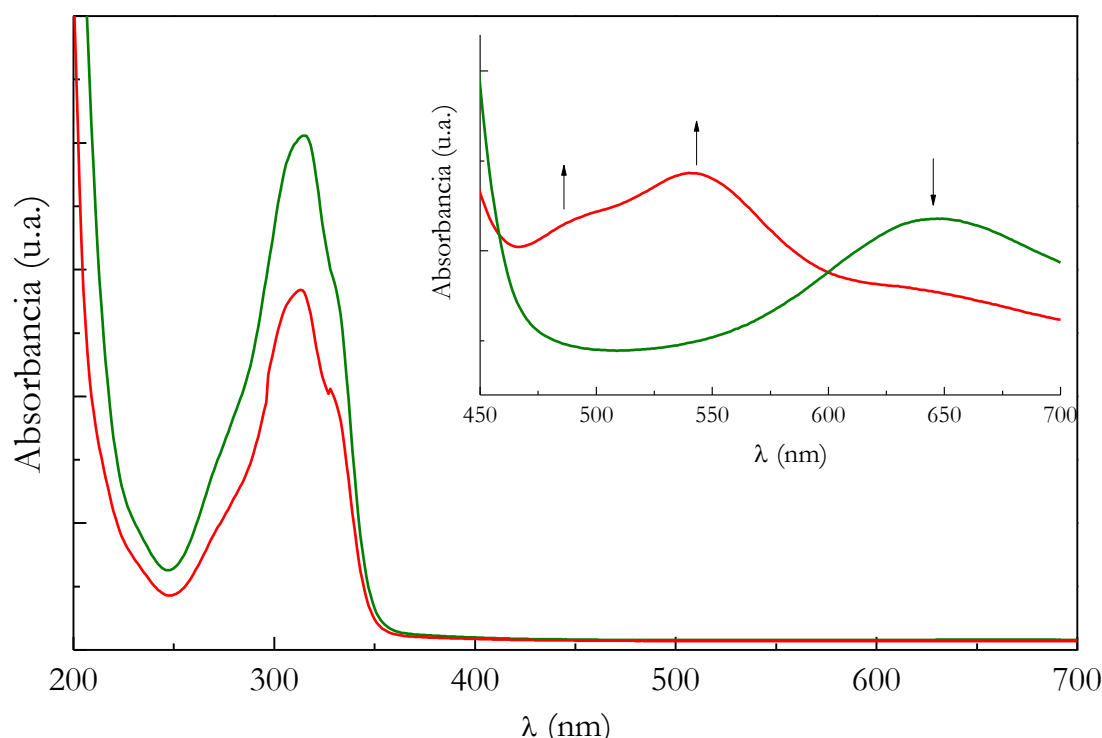


Figura 3.12. Espectros UV–visible de una disolución de $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en etanol, (—); y una solución del residuo de la celda de visión tras la posible reacción (figura 3.11) recogido en etanol (aducto sólido), (—). Gráfico interior ampliación de la zona entre 450 – 700 nm.

En la región de UV no se distinguen grandes diferencias entre el compuesto comercial y el supuesto aducto recogido en la celda. En la región UV del espectro, entre 200 – 350 nm, se observan las bandas correspondientes al ligando, hfac. Por el contrario, una ampliación en la región del visible, entre 450 – 700 nm, revela la aparición de bandas distintas para cada uno de los espectros. La diferente absorción en el visible es indicativa de una posible distorsión en la coordinación octaédrica del compuesto comercial, $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y del compuesto precipitado que podría corresponder a $\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{EtOH}$. Así pues, para el compuesto comercial, de color verde, aparece una banda con un máximo de absorción en 645 nm, que desaparece en el espectro del aducto. Y en éste de color rojizo aparece una banda nueva a 540 nm con un hombro a 495 nm. Como corresponde el compuesto comercial de color verde absorbe en la región del rojo (620 – 700 nm) y el aducto de color rojizo absorbe en la región del verde (495 – 570 nm). La desaparición y aparición de bandas en el espectro UV – visible se corresponden con cambios en el entorno geométrico de la molécula, como se ha adelantado una posibilidad es que las moléculas de etanol se intercambien con moléculas de agua en la esfera de coordinación del Ni para formar el aducto. La diferente estructura electrónica de esta molécula provoca la aparición de nuevas bandas en el espectro visible. La

aparición de este complejo, sin embargo, no es del todo reproducible por lo que se requeriría más experimentación en esta línea.

El uso del modificador etanol ocasiona dos efectos en el comportamiento del $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en scCO_2 , por un lado facilita su disolución aumentando su solubilidad en dos órdenes de magnitud, llegando a ser del mismo orden que los valores obtenidos para el Pd(hfac)_2 , y, por otro, puede llegar a reaccionar con el compuesto formando lo que creemos que es un aducto con etanol a las condiciones de presión y temperatura estudiadas. Esta última posibilidad requeriría sin embargo tiempos demasiado largos para tener implicación en los procesos de metalización antes mencionados.

En principio, la solubilidad del $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CO_2 modificado con etanol es suficientemente elevada para permitir la utilización de este precursor en procesos de SCFD. El efecto de la adición del cosolvente al medio puede, sin embargo, afectar al proceso de impregnación del precursor de forma desfavorable. Esto se ha comprobado experimentalmente (ensayos preliminares) por lo que este precursor no ha llegado a producir resultados satisfactorios en el estudio planteado en esta tesis.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Skerget, M.; Knez, Z.; Knez-Hrncic, M. J. *Chemical and Engineering Data* **2011**, *56*, 694-719.
- (2) Darr, J. A.; Poliakoff, M. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 495-541.
- (3) Roggeman, E. J.; Scurto, A. M.; Brennecke, J. F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40*, 980-989.
- (4) Inada, Y.; Horita, T.; Yokooka, Y.; Funahashi, S. J. *Supercritical Fluids* **2004**, *31*, 175-183.
- (5) Ohashi, A.; Hoshino, H.; Imura, H.; Ashi, K. *Analytical Sciences* **2006**, *22*, 1399-1401.
- (6) Yazdi, A. V.; Beckman, E. J. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 3644-3652.
- (7) Wai, C. M.; Wang, S. F.; Yu, J. J. *Analytical Chemistry* **1996**, *68*, 3516-3519.
- (8) Cross, W.; Akgerman, A.; Erkey, C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 1765-1770.
- (9) Ding-Yu, P.; Robinson, D. B. *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals* **1976**, *15*, 59-6464.
- (10) Lagalante, A. F.; Hansen, B. N.; Bruno, T. J.; Sievers, R. E. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 5781-5785.
- (11) Smart, N. G.; Carleson, T.; Kast, T.; Clifford, A. A.; Burford, M. D.; Wai, C. M. *Talanta* **1997**, *44*, 137-150.
- (12) Chrastil, J. J. *Physical Chemistry* **1982**, *86*, 3016-3021.
- (13) Mendez-Santiago, J.; Teja, A. S. *Fluid Phase Equilibria* **1999**, *158*, 501-510.
- (14) Fedors, R. F. *Polymer Engineering & Science* **1974**, *14*, 147-154.
- (15) Erkey, C. J. *Supercritical Fluids* **2000**, *17*, 259-287.
- (16) Levelt Sengers, J. M. H. J. *Supercritical Fluids* **1991**, *4*, 215-222.
- (17) Harvey, A. H. J. *Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8403-8406.
- (18) McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*; Butterworths: Boston, 1986.
- (19) Peng, D. Y.; Robinson, D. B. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1976**, *15*, 59-64.
- (20) Gupta, R. B.; Shim, J.-J. *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*; CRC press, 2007.
- (21) Erkey, C. In *Supercritical Fluid Science and Technology*; Elsevier, 2011; Vol. Volume 1; pp 21-40.

- (22) Andersen, W. C.; Sievers, R. E.; Lagalante, A. F.; Bruno, T. J. *J. Chemical and Engineering Data* **2001**, *46*, 1045-1049.
- (23) Wai, C. M.; Lin, Y. H.; Brauer, R.; Wang, S. F.; Beckert, W. F. *Talanta* **1993**, *40*, 1325-1330.
- (24) Palo, D. R.; Erkey, C. *J. Chemical and Engineering Data* **1998**, *43*, 47-48.
- (25) Ashraf-Khrassani, M.; Combs, M. T.; Taylor, L. T. *Talanta* **1997**, *44*, 755-763.
- (26) Laintz, K. E.; Wai, C. M.; Yonker, C. R.; Smith, R. D. *J. Supercritical Fluids* **1991**, *4*, 194-198.
- (27) Aschenbrenner, O.; Kemper, S.; Dahmen, N.; Schaber, K.; Dinjus, E. *J. Supercritical Fluids* **2007**, *41*, 179-186.
- (28) Yoda, S.; Mizuno, Y.; Furuya, T.; Takebayashi, Y.; Otake, K.; Tsuji, T.; Hiaki, T. *J. Supercritical Fluids* **2008**, *44*, 139-147.
- (29) Klamt, A. *COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*; Elsevier Science Ltd: Amsterdam, The Netherlands, 2005.
- (30) Haruki, M.; Kobayashi, F.; Okamoto, M.; Kihara, S.; Takishima, S. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *297*, 155-161.
- (31) Haruki, M.; Kobayashi, F.; Kihara, S. I.; Takishima, S. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *308*, 1-7.
- (32) Pérez, E., Thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2007.
- (33) Perez, E.; Cabanas, A.; Sanchez-Vicente, Y.; Renuncio, J. A. R.; Pando, C. *J. Supercritical Fluids* **2008**, *46*, 238-244.
- (34) Perez, E.; Cabanas, A.; Renuncio, J. A. R.; Sanchez-Vicente, Y.; Pando, C. *J. Chemical and Engineering Data* **2008**, *53*, 2649-2653.
- (35) Blackburn, J. M.; Long, D. P.; Watkins, J. J. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2625-2631.
- (36) Morley, K. S.; Licence, P.; Marr, P. C.; Hyde, J. R.; Brown, P. D.; Mokaya, R.; Xia, Y. D.; Howdle, S. M. *J. Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1212-1217.
- (37) NIST; <http://webbook.nist.gov/>.
- (38) Dohring, A.; Goddard, R.; Jolly, P. W.; Kruger, C.; Polyakov, V. R. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 177-183.
- (39) Foster, N. R.; Gurdial, G. S.; Yun, J. S. L.; Liong, K. K.; Tilly, K. D.; Ting, S. S. T.; Singh, H.; Lee, J. H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, *30*, 1955-1964.
- (40) Saito, N.; Ikushima, Y.; Goto, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*, 1532-1534.

- (41) Suzuki, K.; Sue, H.; I, M.; Smith, R. L.; Inomata, H.; Arai, K.; Saito, S. *J. Chemical & Engineering Data* **1990**, *35*, 63-66.
- (42) Lim, J. S.; Lee, Y. Y.; Chun, H. S. *J. Supercrit. Fluids* **1994**, *7*, 219-230.
- (43) Panagiotopoulos, A. Z.; Reid, R. C. *ACSSymposium Series* **1986**, *300*, 571-582.
- (44) Pfluger, C. E.; Burke, T. S.; Bednowitz, A. L. *J. Crystal and Molecular Structure* **1973**, *3*, 181-191.
- (45) Polyakov, V. R.; Czerwinski, M. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 4798-4802.

Capítulo 4

*ADSORCIÓN DE $Pd(hfac)_2$ SOBRE
SOPORTES DE SiO_2 – SBA-15
EN CO_2 SUPERCRÍTICO*

4.1. INTRODUCCIÓN

El proceso de adsorción de un soluto sobre una superficie o soporte es un proceso complicado de entender. Si además a la complejidad de este proceso se le añade un fluido supercrítico, el sistema a estudiar se complica mucho más. Aun así, es fundamental en procesos con fluidos supercríticos, el estudio de los procesos de adsorción en los que un soluto que se encuentra disuelto en ellos se adsorbe en un soporte, ya que la adsorción está implicada en muchas aplicaciones. En numerosos ejemplos que se detallan a lo largo de este capítulo, como procesos de extracción de solutos de matrices sólidas, impregnación de soportes de distinta naturaleza, regeneración de catalizadores y adsorbentes, procesos de cromatografía supercrítica, procesos de separación selectiva, se incluye una etapa en la que el soluto se adsorbe en el sustrato. El proceso de adsorción de una mezcla con fluidos supercríticos, al igual que un proceso de adsorción convencional de un gas puro, viene descrito por su isoterma de adsorción y los modelos que se utilizan para describir los procesos convencionales también se usan ampliamente para sistemas en los que interviene un fluido supercrítico.

En este capítulo se describe en primer lugar el proceso de equilibrio de adsorción de un gas puro sobre un sustrato para introducir de forma general el comportamiento termodinámico de este proceso y posteriormente aplicarlo al proceso de adsorción de diferentes solutos disueltos en SCF sobre un sustrato. Los factores cinéticos de estos procesos no son tratados en este trabajo, solo los factores termodinámicos determinantes en el equilibrio de adsorción. La revisión bibliográfica incluida en este capítulo está dirigida al estudio de la adsorción de compuestos organometálicos sobre soportes porosos en scCO₂, etapa fundamental en experimentos de síntesis de catalizadores de metales soportados para catálisis heterogénea.

4.2. ADSORCIÓN

Adsorción es el proceso por el cual las moléculas de un compuesto, llamado adsorbato o soluto, son selectivamente transferidos a la fase insoluble o partículas sólidas suspendidas en un vasija, en un reactor o en una columna empaquetada llamado adsorbente o sustrato. El término general de adsorción fue introducido por J.W. McBain¹ e incluye el proceso de transferencia de un compuesto desde la fase fluida hacia la superficie de un sólido o un líquido. El proceso inverso de la adsorción es la desorción. Estos dos procesos tienen lugar simultáneamente estableciéndose el equilibrio entre ambos.

En un proceso de adsorción, las moléculas, átomos o iones (figura 4.1), de un gas o un líquido difunden hacia la superficie de un sólido y allí se enlazan mediante fuerzas intermoleculares. Durante el proceso de adsorción el adsorbente se llega a saturar o a estar muy cerca de la saturación de moléculas, átomos o iones que son transferidos desde la fase fluida llegando a alcanzar un recubrimiento completo.

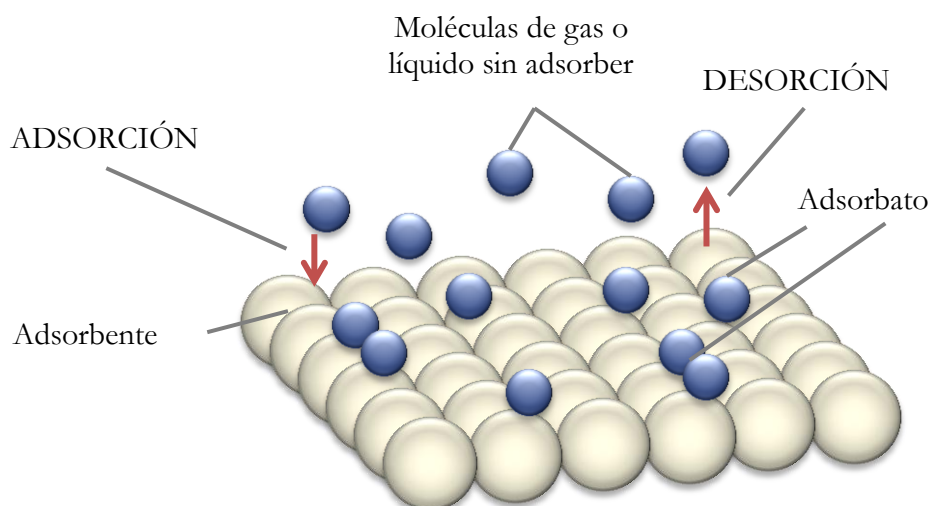


Figura 4.1. Esquema del proceso de adsorción - desorción.

Un buen adsorbente debe cumplir una serie de requisitos para un adecuado uso en las distintas aplicaciones en procesos comerciales e industriales que se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Poseer una elevada selectividad que permita la separación de distintos solutos
- Tener una elevada capacidad de adsorción que minimice la cantidad de adsorbente necesaria
- Sus propiedades de transporte deben permitir una rápida adsorción
- Ser estable térmica y químicamente, incluyendo la baja o nula solubilidad del adsorbente en la fase fluida, para preservar tanto la cantidad de adsorbente como sus propiedades.
- Resistencia mecánica para prevenir su deterioro
- No tener tendencia a provocar reacciones químicas no deseadas
- Capacidad de regeneración
- Bajo coste

Muchos sólidos pueden considerarse aptos como adsorbentes de gases o líquidos, sin embargo, solo unos pocos son suficientemente selectivos y por tanto, candidatos adecuados como adsorbentes para uso comercial. Otras consideraciones importantes en un adsorbente

son que debe tener una superficie específica elevada, una estructura porosa y tener los poros interconectados. La superficie específica viene dada por el área expresada en metros cuadrados por unidad de volumen o de masa. Por definición de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), se clasifica el tipo de poro por su tamaño siendo un microporo aquel con un tamaño menor de 2 nm, un mesoporo aquel con tamaño comprendido entre 2 y 50 nm y un macroporo aquel mayor de 50 nm. Los adsorbentes típicos que se pueden encontrar de forma comercial pueden ser del tipo: gránulos, esferas, pellets cilíndricos, escamas o polvo con un tamaño de poro comprendido entre 50 μm y 1.2 cm, con una superficie específica desde 300 a 1200 m^2/g .

La superficie específica de un adsorbente se puede medir usando el método BET (Brunauer, Emmett and Teller³) para la adsorción de nitrógeno que se detalla más adelante.

El grado de adsorción o de recubrimiento superficial se expresa normalmente como fracción de recubrimiento, θ :³

$$\theta = \frac{\text{número de sitios de adsorción ocupados}}{\text{número de sitios de adsorción disponibles}} \quad (4.1)$$

La fracción de recubrimiento se expresa en términos de volumen de adsorbato adsorbido como $\theta = V/V_\infty$, donde V_∞ es el volumen de adsorbato que corresponde a la cobertura completa de una monocapa.

Las moléculas y los átomos se pueden fijar a las superficies de dos maneras distintas dependiendo del tipo de fuerza de interacción entre las moléculas de adsorbato con las de adsorbente. Así pues, el proceso de adsorción se puede clasificar en fisisorción (adsorción física), cuando existe una interacción de tipo van der Waals entre el adsorbato y el sustrato, o quimisorción (adsorción química) cuando las moléculas del adsorbato se adhieren a la superficie del adsorbente formando un enlace químico, generalmente covalente, y prefieren sitios que maximicen su número de coordinación con el sustrato.

En la adsorción física o fisisorción las interacciones de van de Waals tienen largo alcance pero son débiles. Se podría decir que la adsorción es como la condensación, la energía que se libera cuando una partícula es fisisorbida es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. Estas pequeñas energías pueden ser absorbidas como vibraciones de la red y disipadas como movimiento térmico, y una molécula botando sobre la superficie perderá gradualmente su energía y finalmente se adsorberá en un proceso

denominado acomodación. La adsorción física puede darse formando monocapas o formando varias capas. Si se forma una monocapa, el proceso es reversible. Sin embargo, en la formación de multicapas ocurre el fenómeno conocido como histéresis.

La entalpía de quimisorción es, en valor absoluto, mucho mayor que la de fisisorción. Así mismo, la distancia entre la superficie y el átomo superficial más cercano del adsorbato es típicamente más corta en la quimisorción que en la fisisorción. Una molécula quimisorbida se puede romper debido a la demanda de valencias libres de los átomos superficiales, y pueden existir fragmentos moleculares en la superficie como resultado de la quimisorción.

En general, la entalpía de adsorción química es exotérmica. Un proceso espontáneo requiere un cambio en la energía de Gibbs, $\Delta G < 0$. Puesto que la libertad de traslación del adsorbato se reduce cuando se adsorbe, la variación de entropía, ΔS , es negativa. Por lo tanto, para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ sea negativa la entalpía del proceso de adsorción, ΔH , debe ser negativa y el calor de adsorción a recubrimiento constante, q_0 , positivo ($q_0 = -\Delta_{\text{ads}}H$)

La entalpía de adsorción depende del grado de recubrimiento superficial, principalmente porque las partículas del adsorbato interactúan. Si las partículas se repelen, la adsorción llega a ser menos exotérmica al aumentar el recubrimiento. Si las partículas de adsorbato se atraen entonces tienden a agruparse y el crecimiento de las capas ocurre en los bordes, aumentando el calor de adsorción. Por otra parte para bajos recubrimientos las partículas del adsorbato se adsorben sobre las posiciones superficiales más activas del adsorbente que se corresponden con los defectos superficiales liberándose una mayor energía. Si este efecto domina, $\Delta_{\text{ads}}H$ disminuye en valor absoluto al aumentar la fracción de recubrimiento.

4.2.1. Equilibrio de Adsorción

En adsorción, el equilibrio se alcanza cuando el soluto se distribuye entre la fase fluida y la superficie del sustrato. Este equilibrio en la fase fluida se suele expresar en términos de concentración del adsorbato si el fluido es un líquido y/o en presión parcial, si el fluido es un gas. El soluto adsorbido sobre el sustrato se expresa en masa, moles o volumen de adsorbato por unidad de masa o por unidad de superficie específica del adsorbente. Para sistemas líquido – vapor o líquido – líquido los valores de la constante de equilibrio, K , se pueden obtener de forma teórica, sin embargo para sistemas fluido – sólido los datos del equilibrio es necesario obtenerlos de forma experimental. Los datos experimentales se suelen obtener a temperatura constante en un rango de concentraciones del soluto en la fase fluida y se

representa la cantidad de soluto adsorbido frente a la concentración o presión parcial del mismo en el fluido. Estas representaciones se conocen como isothermas de adsorción. Estas isothermas de adsorción o de equilibrio tienen ciertas limitaciones dependiendo del grado de saturación del adsorbente con el soluto, la composición química y la geometría del adsorbato.

4.2.1.1. Adsorción de un gas puro

En un gas puro, el gas libre y el gas adsorbido están en equilibrio dinámico, y la fracción de recubrimiento de la superficie depende de la presión del gas. La variación del grado de recubrimiento con la presión a una temperatura dada se denomina isoterma de adsorción.

Experimentalmente, las isothermas de adsorción para un gas puro se pueden clasificar según la IUPAC en 6 tipos como se muestra en la figura 4.2. La isoterma más simple es la denominada de tipo I o isoterma de Langmuir, la cual corresponde a la adsorción en una monocapa, caracterizada por tener un límite máximo en la cantidad adsorbida. Este tipo de isoterma es aplicable a gases a una determinada temperatura por encima de su temperatura crítica. La isoterma de tipo I se presenta en sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas.⁴ El siguiente tipo de isoterma en complejidad es de tipo II. Ésta se asocia con la adsorción en multicapas, para gases a temperatura por debajo de su temperatura crítica y para presiones por debajo de la presión de saturación o presión de vapor. El calor de adsorción asociado a la formación de la primera capa de moléculas adsorbidas es mayor que para la formación de capas sucesivas, asumiendo que el calor de adsorción para las capas sucesivas es igual al calor de condensación (vaporización). La isoterma de tipo II se asocia a adsorbentes no porosos o macroporosos. Ambos tipos de isothermas de adsorción, tipo I y II, corresponden a casos de adsorción fuerte, aunque la tipo I también puede describir fisisorción sobre un sólido microporoso.

En la isoterma de tipo III, el grado de adsorción es bajo excepto a elevadas presiones. Esto se corresponde con adsorción en multicapas donde el calor de adsorción de la primera capa es menor que en las capas sucesivas. No es muy común encontrarse con este tipo de isoterma.

Las isothermas de tipo IV y V corresponden a la adsorción en multicapas y se observan en materiales porosos. Difieren del tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis que implica que la adsorción y la desorción siguen

mecanismos distintos. El ciclo de histéresis es debido a la condensación capilar, llenado en multicapas característico de adsorbentes mesoporosos. Este fenómeno está adecuadamente descrito por la ecuación de Kelvin⁴ que para poros cilíndricos puede expresarse como:

$$Ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2V\gamma}{rRT} \cos \varphi \quad (4.2)$$

donde V y γ son respectivamente el volumen molar y la tensión superficial del adsorbato, r el tamaño de poro del adsorbente y φ el ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, que en general se supone igual a cero.

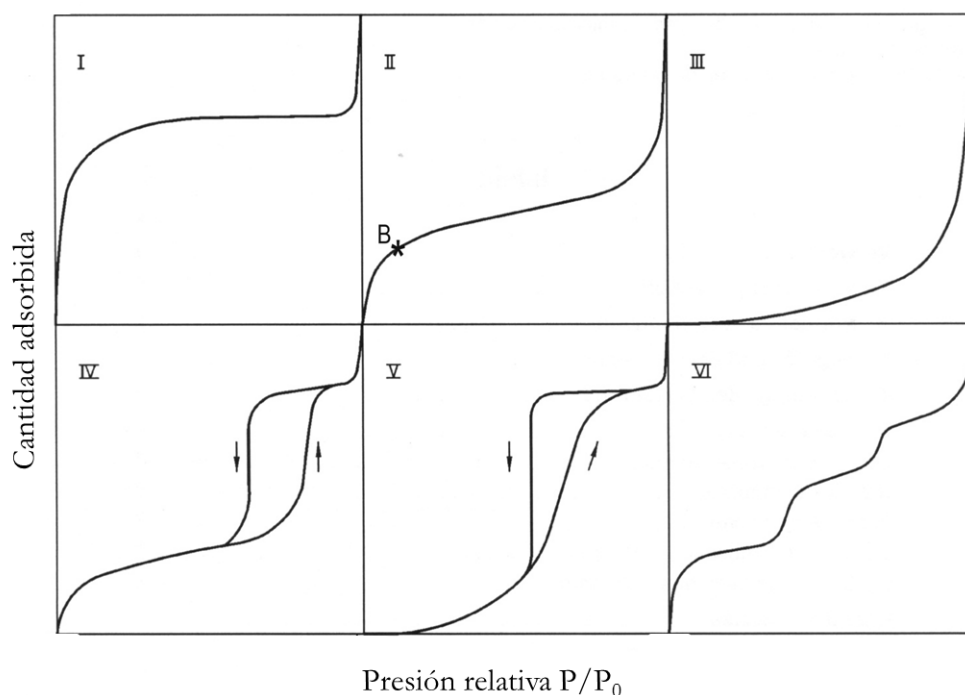


Figura 4.2 Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

Al comienzo de la adsorción el poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia el interior, se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer la condensación. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar esté lleno. En cambio, para la desorción el proceso es completamente diferente. El proceso de desorción no es de equilibrio. La evaporación del gas en el interior del poro se produce a una presión relativa distinta a que se produce la condensación capilar y la geometría del poro determina el tipo de isoterma y ciclo de histéresis de un determinado sustrato.

Los ciclos de histéresis se pueden clasificar en 4 tipos, como se observa en la figura 4.3. Las formas de los ciclos de histéresis se han identificado frecuentemente con estructuras específicas de los poros. Así pues, el tipo H1 se asocia habitualmente a aglomerados o

empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes distribuidas de forma regular y con distribuciones estrechas de tamaño de poro.

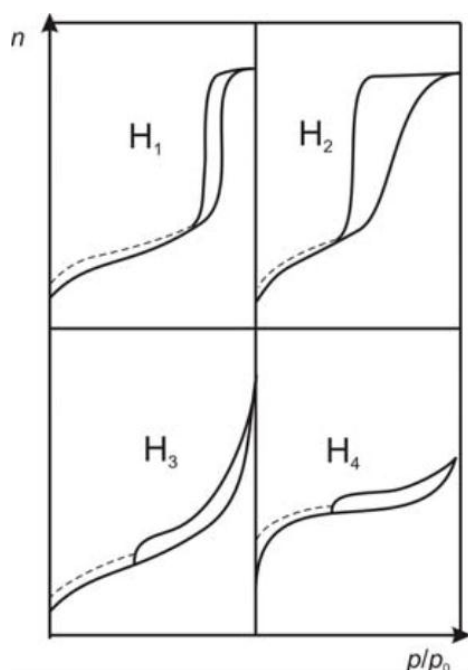


Figura 4.3. Clasificación de los tipos de ciclos de histéresis.

El tipo H2 es difícil de interpretar, se observa en geles de óxidos inorgánicos y vidrios porosos con una distribución de tamaño y forma del poro no muy bien definida. El ciclo de histéresis tipo H3 se observa en agregados con poros en forma de rendijas. De un modo similar, el tipo H4 se asocia frecuentemente con poros estrechos en forma de rendijas.

La isoterma de tipo V, al igual que la isoterma de tipo III, es característica de interacciones adsorbato – adsorbente débiles.

La isoterma de tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones, mejor o peor definidos dependiendo de la temperatura y del tipo del material, ocurre en multicapas en sólidos con una superficie uniforme no porosa.

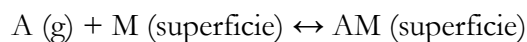
La forma de estas isothermas puede describirse en muchos casos por funciones matemáticas sencillas. Las más utilizadas se exponen a continuación.

• **Isoterma de Langmuir**

Es la isoterma más simple basada en conceptos cinéticos. Describe procesos que se ajustan a isothermas de tipo I. Se basa en tres suposiciones:

1. La adsorción no puede extenderse más allá del recubrimiento con una monocapa.
2. Todos los sitios son equivalentes y la superficie es uniforme, es decir, la superficie es perfectamente plana a escala microscópica.
3. La probabilidad de una molécula de adsorberse en un sitio dado es independiente de la ocupación de los sitios vecinos, es decir, no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas.

El equilibrio dinámico es:



con constante de velocidad k_a para la adsorción y k_d para la desorción. La velocidad de cambio del recubrimiento superficial debido a la adsorción es proporcional a la presión parcial de A, P , y al número de sitios vacantes $N(1-\theta)$, donde N es el número total de sitios:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad (4.3)$$

La velocidad de cambio de θ debido a la desorción es proporcional al número de especies adsorbidas, $N\theta$:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \quad (4.4)$$

En el equilibrio no hay cambio neto (es decir, la suma de esas dos velocidades es nula), y resolviendo para θ se obtiene:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (4.5)$$

donde K es la constante de adsorción en el equilibrio dada por:

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (4.6)$$

Por otro lado, el grado de recubrimiento de la superficie se puede escribir en función de la carga o cantidad de adsorbato admitida en el soporte, q , y la carga máxima del mismo, q_m :

$$\theta = \frac{q}{q_m} \quad (4.7)$$

Como la isoterma de adsorción de Langmuir está restringida para la formación de una sola capa de moléculas de gas adsorbida, combinando la ecuación (4.5) con la ecuación (4.7) se obtienen la isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{Kq_m P}{1 + KP} \quad (4.8)$$

A bajas presiones, cuando $KP \ll 1$, la ecuación (4.8) se reduce a una ecuación lineal análoga a la Ley de Henry, $q = Kq_m P$, mientras que para altas presiones donde $KP \gg 1$, $q = q_m$. A presiones intermedias la ecuación (4.8) no es lineal con la presión. Aunque originalmente la isoterma de Langmuir fue descrita para procesos de quimisorción, se aplica

con éxito a procesos de fisisorción. Si se dispone de varias isotermas se puede llegar a estimar el calor de adsorción del proceso.

• **Isoterma BET**

Si la capa inicial de adsorción puede actuar como sustrato para una adsorción adicional, entonces, en vez de nivelarse la isoterma en cierto valor de saturación a altas presiones, puede esperarse que aumente indefinidamente. La isoterma más usada relacionada con la adsorción en múltiples capas fue deducida por Stephen Brunauer, Paul Emmett y Edward Teller² y se denomina isoterma BET. En este modelo el volumen total de gas adsorbido, V , a una presión, P , puede escribirse como:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)(1-(1-c)z)} \quad (4.9)$$

donde:

$$z = \frac{P}{P^*} \quad (4.10)$$

En esta última expresión, P^* , es la presión de vapor de una capa de adsorbato de un espesor mayor que una molécula y se suele tomar como la presión de vapor del adsorbato líquido puro a la temperatura del experimento.

Los parámetros que se ajustan son V_{mon} , que es el volumen que corresponde a la cobertura en monocapa, y c que es una constante relacionada con la energía de adsorción. El valor de c es elevado cuando la entalpía de desorción de la monocapa es grande comparada con la entalpía de vaporización del adsorbato líquido. V y V_{mon} están referidos a condiciones estándar STP a 0 °C y 760 mmHg y en los datos más recientes a 1 bar.

La isoterma BET no es exacta para todas las presiones, pero se usa ampliamente en la industria y a nivel de laboratorio con fines comparativos para determinar el área superficial de sólidos. La isoterma BET se ajusta a las observaciones experimentales aceptablemente bien en un intervalo restringido de presiones, pero subestima el grado de adsorción a presiones bajas y lo sobrestima a presiones altas.

- ***Isoterma de Freundlich***

La ecuación atribuida a Freundlich⁵ es empírica, aunque puede deducirse considerando diferentes posiciones de adsorción y calores de adsorción en la monocapa. En ella la relación entre la carga y la presión queda:

$$q = K_f P^{1/n} \quad (4.11)$$

Tomando logaritmos la expresión se puede linealizar:

$$\log q = \log K_f + (1/n) \log P \quad (4.12)$$

n y K_f son los parámetros del ajuste dependientes de la T que están relacionados con la capacidad de adsorción del adsorbente y la presión o concentración del adsorbato. Esta isoterma intenta incorporar el papel de las interacciones sustrato-sustrato en la superficie. No es válida para presiones altas pero es más precisa que la isoterma de Langmuir a presiones intermedias.

- ***Isoterma de Temkin***

Como la isoterma de Freundlich considera diferentes posiciones de adsorción de manera que los sitios energéticamente más favorables se ocupan primero. La isoterma de Temkin se expresa como:

$$q = c_1 \ln(c_2 P) \quad (4.13)$$

Donde c_1 y c_2 son constantes cuyos valores dependen del calor de adsorción inicial y supone una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento o la carga q .

Las diferentes isotermas reproducen los datos experimentales más o menos bien en un intervalo restringido de presiones, pero en gran parte siguen siendo empíricas. Empíricas, sin embargo, no significa inútiles ya que si se conocen los parámetros de una isoterma razonablemente bien, se pueden hacer predicciones razonables sobre el grado de recubrimiento superficial en diferentes condiciones.

4.2.1.2. Adsorción de una mezcla de gases

En general, muchas de las aplicaciones comerciales que utilizan la adsorción física incluyen no solo compuestos puros si no también mezclas de gases.

Si la adsorción de todos los componentes de una mezcla de gases, excepto uno (A) es despreciable, la isoterma de adsorción del gas A se estima como la adsorción de un gas puro usando la presión parcial de A en las ecuaciones que describen los procesos de adsorción de un gas puro que se describieron anteriormente.

Si la adsorción de dos o más gases en la mezcla es significativa la situación y la descripción del proceso es más complicada. Experimentalmente los datos muestran que uno de los componentes puede aumentar o disminuir o no tener influencia en la adsorción del otro dependiendo de la interacción de las moléculas. Una descripción teórica simple de este proceso es una extensión del modelo de Langmuir desarrollado por Markham y Benton,⁶ quienes desprecian las interacciones entre las distintas moléculas adsorbidas y asumen que el único efecto es la reducción de las vacantes en la superficie para la adsorción del gas A por la adsorción de otro gas de la mezcla.

Si consideramos una mezcla binaria de dos gases A y B, θ_A es el grado de recubrimiento de la superficie por el gas A, y θ_B es el grado de recubrimiento de la superficie debido a la adsorción del gas B. Por lo tanto, $(1 - \theta_A - \theta_B)$ es la cantidad de vacantes libres en la superficie. En el equilibrio:

$$(k_A)_a P_A (1 - \theta_A - \theta_B) = (k_A)_d \theta_A \quad (4.14)$$

$$(k_B)_a P_B (1 - \theta_A - \theta_B) = (k_B)_d \theta_B \quad (4.15)$$

Resolviendo estas ecuaciones simultáneamente y combinándolas con la ecuación (4.7) para cada componente la carga queda definida por las siguientes expresiones:

$$q_A = \frac{(q_A)_m K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (4.16)$$

$$q_B = \frac{(q_B)_m K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (4.17)$$

donde $(q_i)_m$ es la máxima cantidad adsorbida de cada componente i para recubrir la superficie del adsorbente. A la vista de estas ecuaciones (4.16) y (4.17) la expresión se puede extender a mezclas multicomponentes de j componentes:

$$q_i = \frac{(q_i)_m K_i P_i}{1 + \sum_j K_j P_j} \quad (4.18)$$

De un modo similar, como describen Yon y Turnock,⁷ la ecuación de Freundlich se puede combinar con la ecuación de Langmuir y extender estas ecuaciones para describir el proceso de adsorción de una mezcla de gases mediante la siguiente ecuación:

$$q_i = \frac{(q_i)_0 K_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum_j K_j P_j^{1/n_j}} \quad (4.19)$$

donde $(q_i)_0$ es la carga máxima, la cual puede ser diferente de $(q_i)_m$ para una monocapa. Esta ecuación (4.19) describe razonablemente bien los datos de mezclas multicomponentes para tamices moleculares no polares. Sin embargo, Broughton⁸ muestra que la ecuación extendida de Langmuir para mezclas de gases carece de consistencia termodinámica al igual que para el caso de la ecuación extendida Langmuir – Freundlich. De acuerdo con esto es frecuente referirse a las ecuaciones (4.18) y (4.19) como isothermas no estequiométricas. Sin embargo, en la práctica, su simplicidad hace que sean utilizadas con bastante frecuencia.

4.2.1.3. Adsorción de líquidos

Cuando las partículas de un adsorbente poroso se sumergen en un gas puro, los poros se llenan con el gas y la cantidad de gas adsorbido en un espacio confinado se puede determinar a partir de la disminución de la presión total del gas durante el proceso. Con un líquido, la presión no cambia con la adsorción, y es más difícil de forma experimental determinar el grado de adsorción de un líquido puro sobre un soporte.

Cuando los poros del adsorbente son sumergidos en un líquido, si los poros tienen un diámetro suficientemente grande para que las moléculas del adsorbato se introduzcan en su interior, se llenan del adsorbato líquido. De acuerdo a la capacidad máxima de adsorción de los poros del material, el volumen de los poros se puede relacionar con la superficie específica. En medio líquido solo se llevan a cabo experimentos utilizando mezclas líquidas, incluyendo soluciones diluidas. Asumiendo que el cambio en la composición del líquido en contacto con el adsorbente es debido únicamente al soluto, y que el disolvente no se adsorbe o su adsorción en el soporte en ese intervalo de concentración es constante, se puede determinar la cantidad de soluto adsorbido. En estas condiciones se pueden obtener datos experimentales en un intervalo de concentración y obtener las isothermas de adsorción resultantes descritas por Kipling⁹ las cuales pueden presentar formas muy diferentes de las

obtenidas para gases puros o mezclas de gases. Por ejemplo, considerando que el disolvente no se adsorbe y el cambio en cantidad de sustancia del líquido en la mezcla es despreciable, se obtiene la siguiente expresión:

$$q_1^e = \frac{n^0(x_1^0 - x_1)}{m} \quad (4.20)$$

q_1^e = moles de soluto adsorbidos por unidad de masa de adsorbente

n^0 = moles totales de líquido binario que se ponen en contacto con el adsorbente

m = masa del adsorbente

x_1^0 = fracción molar del soluto en la mezcla antes de entrar en contacto con el adsorbente

x_1 = fracción molar del soluto en la disolución después de haberse alcanzado el equilibrio

Los datos obtenidos a temperatura constante representados con la ecuación (4.20) en función de la concentración dan lugar a las isothermas de adsorción que se muestran en la siguiente figura.

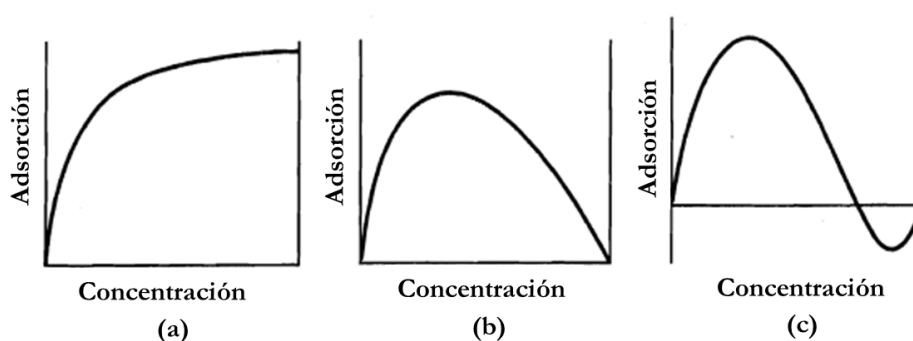


Figura 4.4. Tipos de isothermas para la adsorción de líquidos.

Se obtienen tres tipos de curvas conocidas como isothermas compuestas o isothermas de cambio de concentración.⁹ De igual modo, q_1^e , la carga adsorbida es denominada exceso superficial. En la curva (a) la adsorción del soluto aumenta con la concentración del mismo en la disolución. Por el contrario, en la curva (b) la adsorción es máxima a una concentración determinada mientras que disminuye a concentraciones mayores. Para el caso (c), se observa un intervalo de adsorción negativo. Esto indica que en la primera parte del intervalo de concentración un componente es adsorbido preferencialmente con respecto al otro y en el equilibrio, este componente está presente en la capa adsorbida en mayor proporción que en la disolución. A mayores concentraciones, sin embargo, es otro el componente el que se adsorbe preferencialmente.

Para disoluciones binarias diluidas, la cantidad adsorbida debida al disolvente es constante y todos los cambios que ocurren en la cantidad adsorbida son debidos a la adsorción del soluto, dando lugar a la isoterma de tipo (a) que se observa en la figura 4.4, la cual es semejante a isoterma tipo I para la adsorción de un gas puro. Así pues, la adsorción en este tipo de mezclas se puede describir mediante las ecuaciones de Langmuir (4.8) y Freundlich (4.11) escritas ahora en términos de la concentración:

$$q = \frac{Kq_m C}{1 + KC} \quad (4.21)$$

$$q = K_f C^{1/n} \quad (4.22)$$

Para disoluciones con dos o más solutos diluidos, la adsorción multicomponente se puede estimar a partir de la ecuación extendida de Langmuir (4.18) descrita anteriormente para mezclas de gases.

4.3. ADSORCIÓN EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

En principio, el proceso de adsorción – desorción en condiciones supercríticas no difiere significativamente del proceso que ocurre en un sistema fluido – sólido convencional, aunque sí es más complejo que la adsorción de un gas a baja presión.

Las dificultades encontradas en los procesos de adsorción en fluidos supercríticos son principalmente debidas a que la temperatura y la densidad del fluido supercrítico influyen en el equilibrio de adsorción del sistema. Comparado con un proceso de adsorción convencional en el cual la temperatura es la única variable significativa aparte de la concentración de la fase fluida existe una competición entre las moléculas del fluido supercrítico, que actúa como la fase fluida, y las moléculas del soluto de interés.¹⁰ Además, las fuerzas de interacción entre las moléculas de la superficie y las moléculas del *bulk* del adsorbente determinan, entre otras propiedades, la estabilidad del adsorbente en equilibrio con el fluido supercrítico, el cual actúa parcialmente como disolvente para las moléculas de la superficie. Las fuerzas de interacción entre las moléculas de la superficie y las moléculas de la fase fluida determinan el equilibrio de adsorción.¹¹

El fluido supercrítico puede tener un papel muy importante en el proceso de adsorción de un soluto disuelto en él ya que la interacción entre el fluido supercrítico y la superficie del adsorbente y su efecto en la adsorción del soluto puede que no sea despreciable. En la

práctica el fluido supercrítico se trata como una fase continua en la cual está disuelto el soluto que simplemente se reparte entre la fase fluida y el soporte.

El proceso de adsorción puede verse como el equilibrio termodinámico entre la fase fluida y el adsorbente. La concentración del soluto cuando se adsorbe varía tanto en la superficie del adsorbente como en la fase fluida. J.W. Gibbs formuló una ecuación termodinámica para el proceso de adsorción asumiendo que el soluto adsorbido está representado por una fase bidimensional. En este caso, el volumen y la presión son remplazados por el área y la presión de difusión, Π . La presión de difusión es el cambio de tensión superficial producido entre el adsorbente y la fase fluida causado por el proceso de adsorción y se expresa de la siguiente manera:

$$\Pi = \sigma^0 - \sigma \quad (4.23)$$

donde σ^0 es la tensión superficial en el *bulk* de la fase fluida y σ es la tensión superficial en la superficie del adsorbente. La presión de difusión se puede considerar como una presión bidimensional. Durante la adsorción la presión de difusión en el líquido disminuye la tensión superficial. La fase adsorbida está en equilibrio con el adsorbente y a la vez con la fase fluida. De estos dos equilibrios solo se considera el equilibrio entre el soluto adsorbido y la fase fluida, considerando al adsorbente termodinámicamente inerte.

Sin embargo, en un proceso de adsorción en el cual interviene un SCF habría que considerar la adsorción de éste sobre la superficie del soporte ya que puede existir competencia entre las moléculas de soluto con las moléculas del fluido supercrítico por adsorberse en los sitios activos del soporte. El proceso de adsorción de un SCF sobre un sustrato es mucho más complejo que la adsorción de un gas a baja presión. Con las técnicas experimentales convencionales no se puede medir el valor absoluto de la cantidad de SCF adsorbido (Γ) sobre una superficie como ocurre con un gas a baja presión, pero es posible medir lo que se conoce como “exceso de adsorción” ($W\rho_b$) para la adsorción de SCF. W es el volumen del sitio activo donde ocurre la adsorción sobre el adsorbente y ρ_b es la densidad del SCF. El exceso de adsorción se mide en g de soluto/g de adsorbente y está relacionado con la cantidad absoluta de soluto adsorbida, q (g de soluto/g de adsorbente) por la siguiente expresión:

$$\Gamma = q - W\rho_b \quad (4.24)$$

En la adsorción de un gas a baja presión el término W_{q_b} es mucho más pequeño que q , por tanto la adsorción es debida solo al soluto de interés. El exceso de adsorción sobre la superficie del soporte o sustrato cuando la isoterma de adsorción está por encima de T_c pasa por un máximo, más allá del cual el exceso de adsorción disminuye. Por debajo de T_c el exceso de adsorción aumenta a medida que la presión se aproxima a la presión de saturación. A elevadas temperaturas el proceso de adsorción de un SCF se asemeja a la adsorción de un gas.¹²

Para la determinación de forma experimental de las isothermas de adsorción, se ha de estudiar la adsorción en función de la concentración de uno o varios componentes adsorbidos en un adsorbente en equilibrio con la fase fluida a temperatura constante. Las isothermas de adsorción utilizadas se determinan experimentalmente. De la misma manera que se obtienen experimentalmente las medidas del equilibrio de fases de un sistema líquido – gas se pueden obtener las medidas del equilibrio de adsorción utilizando métodos dinámicos y métodos estáticos.

Los métodos estáticos tienen la ventaja de que el efecto cinético no perturba sus medidas, pero es una forma de medida muy tediosa de llevar a cabo y se consume mucho tiempo. Así pues, los métodos dinámicos son más utilizados normalmente para medir las isothermas de adsorción. Experimentalmente estas medidas son fáciles de realizar ya que los dispositivos experimentales pueden derivar de un cromatógrafo y necesitan una cantidad pequeña de sustancia.

4.3.1. Técnicas para la determinación de isothermas de adsorción en fluidos supercríticos

Las isothermas de adsorción se pueden medir tanto por técnicas dinámicas como estáticas como las que se presentan a continuación.

4.3.1.1. Método estático o tipo “batch”

Para determinar una isoterma de adsorción mediante un método en modo “batch” o estático, una cierta cantidad de sustrato se pone en contacto con el fluido supercrítico que contiene disuelto en él el compuesto de interés en un reactor o vasija de volumen cerrado. El soluto difunde a través de la matriz del sustrato arrastrado por el SCF y se adsorbe en la superficie del soporte o sustrato. El sistema puede ser o no agitado.

El sistema alcanza el equilibrio de adsorción después de un tiempo determinado tras el cual la concentración del soluto en la fase fluida no cambia con el tiempo. La medida de la carga del compuesto adsorbido en el sustrato puede hacerse gravimétricamente por diferencia de pesada del soporte tras la despresurización o bien analizando la concentración del soluto en la fase fluida en el equilibrio, proporcionando un punto de la isoterma de adsorción. Llevando a cabo experimentos con distintas concentraciones iniciales de soluto la isoterma de adsorción se construye punto a punto en el intervalo de concentraciones deseado.

El dispositivo experimental típico para realizar estos experimentos está descrito por Bozbag et al.¹³ En este caso, para medir la concentración de precursor en la fase fluida utilizan un equipo de HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*). Se extrae una alícuota de la fase fluida del reactor donde se está llevando a cabo el proceso de adsorción a un tiempo determinado y se hace burbujear el CO_2 en una cantidad conocida de etanol donde se recoge la cantidad de precursor disuelto en la fase fluida. Esta disolución es inyectada y analizada por un equipo HPLC. En otros casos la técnica de medida utilizada para comprobar la concentración del soluto en la fase fluida ha sido mediante un espectrofotómetro UV-visible.

Para poder construir la isoterma de adsorción con suficiente precisión utilizando este método de medida, hay que asegurarse que cuando se extrae la alícuota de la fase fluida del reactor, el sistema haya alcanzado el equilibrio termodinámico. Para ello, es conveniente recoger entre 2 y 3 alícuotas y que el resultado en todos los casos sea el mismo.

La cantidad de soluto adsorbida en el sustrato, también se puede determinar por diferencia de pesada o medida gravimétrica del sustrato antes y después de la impregnación utilizando una balanza analítica. Esta técnica ha sido la metodología elegida en este trabajo utilizando en lugar de una balanza analítica, medidas de pérdida de masa del soporte obtenidas a partir de análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras impregnadas. En el apartado 4.5.2 de resultados y discusión de este capítulo este método se explica con más detalle.

4.3.1.2. Método dinámico: análisis de las curvas de ruptura

Un método dinámico para el estudio de la adsorción a una concentración determinada puede ser un método cromatográfico que utiliza el análisis de las curvas de ruptura para

obtener la isoterma de adsorción del sistema objeto de estudio. En este caso se hace pasar una mezcla de concentración conocida a través de una columna empaquetada con el adsorbente. Se produce el contacto entre el adsorbente y la sustancia disuelta en la fase fluida hasta que el adsorbente se satura y la concentración de la sustancia en la fase fluida es igual antes y después de atravesar la columna donde se encuentra empaquetado el adsorbente. En este momento se asume que el sistema objeto de estudio ha alcanzado el equilibrio. Mediante este método, se pueden obtener los puntos en el equilibrio a cada temperatura y construir la isoterma de adsorción en función de la concentración. Este método es aplicable para las mezclas donde los compuestos se adsorben de manera diferente y no se consigue alcanzar el equilibrio al mismo nivel de concentración después del contacto con el adsorbente.

Algunos ejemplos que podemos encontrar en la bibliografía sobre el uso de curvas de ruptura para la obtención de datos experimentales de isothermas de adsorción son las descritas por Kikic et al.¹⁰ y Subra et al.¹⁴

En el primer caso con el objetivo de utilizar la información que proporcionan las isothermas de adsorción – desorción para la regeneración de carbón activo, Kikic et al. estudian el equilibrio de adsorción del ácido salicílico sobre carbón activo en CO₂ supercrítico. Obtienen los datos experimentales tanto por medidas gravimétricas, como por análisis UV. Los intervalos de presión, de temperatura y de densidad estudiados son entre 9.0 y 25.0 MPa de presión, temperaturas entre 308.1 y 328.1 K y densidades de 0.6 – 0.8 g/cm³. Se estudia la influencia de la densidad de CO₂ y la temperatura en el equilibrio. Para este sistema a temperatura constante disminuye la adsorción. A densidad constante, en los tres casos estudiados, al aumentar la temperatura, disminuye la adsorción del ácido salicílico sobre el soporte de carbón compatible con un proceso de adsorción exotérmico. Estos datos se correlacionan con los modelos más comunes anteriormente citados, Langmuir y Freundlich.

Subra et al.¹⁴ determinan isothermas de adsorción de 13 terpenos disueltos en scCO₂ sobre sílice gel silanizada, mediante curvas de ruptura a 310 y 320 K y densidad de CO₂ de 0.75 g/mL. En este caso, a densidad constante, al aumentar la temperatura disminuye la adsorción. Además estudian la competencia entre la adsorción del CO₂ y la adsorción de algunos terpenos sobre los sitios activos del adsorbente. Obtienen que en el equilibrio, la adsorción del CO₂ sobre el adsorbente es bastante alta en el orden de 100 mg/g de adsorbente. Para comprobar este fenómeno de competencia entre el CO₂ y los terpenos, estudiaron la evolución de la capacidad de adsorción del limoneno con la densidad de CO₂ a una concentración determinada de soluto en la fase fluida. La adsorción de algunos terpenos,

como limoneno y otros terpenos oxigenados, disminuye al aumentar la densidad de CO_2 . Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que las fuerzas de interacción entre el soluto y las moléculas de CO_2 son más fuertes que las interacciones entre el soluto y el adsorbente. Por tanto, determinan que las condiciones óptimas para la adsorción en este caso son a densidad de CO_2 baja y a baja temperatura para obtener la adsorción máxima.

4.3.1.3. *Cromatografía Supercrítica*

Otro método de determinación de la adsorción de un soluto disuelto en un SCF sobre un soporte, es la cromatografía supercrítica. Se inyecta en un cromatógrafo un pequeño volumen del sólido disuelto en el SCF que es la fase móvil y se hace pasar a través de una columna empaquetada con el adsorbente que corresponde con la fase estacionaria. La fase móvil fluye a través de la columna y la concentración del soluto es medida a la salida de la columna. La concentración del soluto disuelto en SCF obtenida a la salida de la columna se representa en función del tiempo de retención. Se obtiene una representación gráfica de tipo gaussiana y el tiempo de retención del pico, t_R , se relaciona con la constante de adsorción en el equilibrio mediante la siguiente expresión:

$$t_R = \frac{L}{U} \left[1 + \frac{1-\alpha}{\alpha} [\beta + \rho_p K_A] \right] \quad (4.25)$$

Donde L es la longitud de la columna, U es la velocidad promedio, K_A es la constante de adsorción en el equilibrio, β y α son parámetros que consideran la porosidad de las partículas del soporte en el lecho empaquetado, y ρ_p es la densidad de las partículas. Por lo tanto se puede obtener la constante de adsorción en el equilibrio del soluto distribuido entre la fase móvil y la fase estacionaria midiendo el tiempo de retención como función de la relación L/U .¹¹

Con cualquiera de las tres técnicas descritas se construyen las isothermas de adsorción de un sistema soluto – soporte – SCF con relativa facilidad obteniéndose información muy valiosa para llevar a cabo experimentos de extracción supercrítica o de deposición de metales sobre un soporte.

Hasta ahora, debido en parte a la escasez de datos en la bibliografía, no se ha podido establecer un comportamiento general influenciado por la densidad del fluido supercrítico y la temperatura en procesos de adsorción – desorción. Existen algunos estudios relacionados

con estos procesos como por ejemplo el estudio del equilibrio de adsorción del tolueno en dióxido de carbono supercrítico sobre carbón activo.¹⁵ En este trabajo Tan et al. estudian mediante isothermas de adsorción el coeficiente de difusión del compuesto orgánico, tolueno, en un sustrato. Comprender el proceso de transferencia de masa en el carbón activo es esencial para la regeneración de este material tras su uso en diferentes procesos. Los datos experimentales fueron obtenidos utilizando el método dinámico descrito anteriormente. La adsorción se estudió entre 70 y 140 atm, a temperaturas de 308, 318 y 328 K y densidad de CO₂ de 0.32 g/cm³, 0.45 g/cm³ y 0.69 g/cm³. Las isothermas de adsorción indican que la cantidad de tolueno adsorbido sobre carbón activo en el equilibrio disminuye al aumentar la temperatura a densidades de CO₂ constantes. Este comportamiento es análogo a la dependencia con la temperatura de la adsorción de un gas, siendo compatible con un proceso de adsorción exotérmico. Estos datos se ajustan al modelo de Langmuir de forma satisfactoria. A temperatura constante, la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la densidad del CO₂. Esto indica que las fuerzas de interacción entre el tolueno y las moléculas de CO₂ son mayores que las fuerzas de interacción entre el tolueno y la superficie del carbón activo.

Por otro lado, el grupo de investigación de la Profesora María José Cocero de la Universidad de Valladolid ha llevado a cabo estudios de adsorción de distintos compuestos orgánicos sobre carbón activo^{16,17} con objeto de diseñar procesos de extracción supercrítica a escala piloto e industrial. En los trabajos mencionados se estudian las isothermas de adsorción del acetato de etilo y del furfural en dióxido de carbono supercrítico a 304.2, 308.2 y 313.2 K y en un intervalo de presiones entre 12.5 y 29.9 MPa mediante el método de las curvas de ruptura. Para el acetato de etilo, a temperatura constante la adsorción disminuye y a densidad constante al aumentar la temperatura, también disminuye la adsorción. Para el caso del furfural, a densidad de CO₂ constante, la adsorción disminuye cuando aumenta la temperatura. La capacidad de adsorción en el equilibrio disminuye con el aumento de la densidad de CO₂ cuando la temperatura es constante. Esto indica que las fuerzas de interacción entre el soluto y el CO₂ son más fuertes que las interacciones entre el soluto y el soporte. Con este estudio proponen un nuevo método para la recuperación selectiva de componentes clave presentes en el aroma de granos de café.^{16,17} Además, estudian la entalpía de adsorción de estos procesos obteniendo un valor de $\Delta_{\text{ads}}H$ que les sirve para estimar la interacción que ocurre entre el adsorbato y el adsorbente.

4.3.2. Adsorción de complejos metálicos sobre soportes en SCF

La adsorción de diferentes compuestos metálicos sobre la superficie de un soporte en fluidos supercríticos es un proceso importante para una gran variedad de aplicaciones. Un ejemplo es la formación de láminas o partículas metálicas sobre una superficie mediante deposición de metales en fluidos supercríticos, siendo la adsorción del precursor metálico sobre la superficie una de las etapas clave en este proceso. Otro ejemplo es el de la extracción de metales mediante agentes complejantes disueltos en fluidos supercríticos, que conlleva la adsorción del agente complejante y su reacción con el ión metálico de la superficie así como la posterior desorción del metal de la superficie y por tanto su separación. En procesos de separación mediante cromatografía supercrítica, la separación del soluto depende de su tiempo de retención y éste a su vez depende de la constante de adsorción en el equilibrio entre la fase estacionaria o adsorbente y la fase móvil o fluido supercrítico. Para todas estas aplicaciones es esencial el conocimiento de la termodinámica y la cinética del proceso de adsorción, igual que para el diseño y optimización de procesos y su desarrollo a escala piloto e industrial.

En este capítulo se estudia la adsorción de precursores metálicos por su interés en los procesos de deposición en fluidos supercríticos (SCFD). La técnica de deposición de metales sobre diferentes sustratos en fluidos supercríticos conlleva la disolución en la fase fluida del precursor metálico, su adsorción o impregnación en el sustrato o soporte, y la posterior reducción del precursor metálico para obtener la especie metálica en forma reducida. Como se explica con detalle en el capítulo introductorio, en SCFD es importante el conocimiento de la termodinámica y de la cinética que hay tras el proceso de transferencia del precursor organometálico desde la fase fluida, en este caso el fluido supercrítico, hacia la fase sólida.

La termodinámica del proceso viene descrita por la isoterma de adsorción a las condiciones de impregnación en el sistema compuesto organometálico-fluido supercrítico-sustrato. Si se conoce la isoterma de adsorción se puede controlar la cantidad de metal que se incorpora al sustrato durante la impregnación.¹⁸⁻²⁰

Desde el punto de vista cinético, la adsorción ocurre a través de una serie de etapas complejas donde hay que considerar la transferencia de masa, la superficie de las partículas, la difusión en el interior de los poros, la adsorción en el interior de las partículas y la difusión en la superficie del sustrato. Es necesario conocer y modelar este proceso para intentar controlar el tamaño y la distribución de las partículas en el soporte.¹⁹

El Profesor Can Erkey de la Universidad de Koc en Estambul (Turquía) ha estudiado el proceso de adsorción de diversos compuestos organometálicos disueltos en CO₂ supercrítico y su deposición en aerogeles de carbono. Para ello ha estudiado con un método estático (método gravimétrico) las isothermas de adsorción de dimetilciclooctadienato de Pt (II) (Pt(cod)me₂) sobre dos tipos de aerogeles de carbono con diferentes propiedades, a 353 K y 27.7 MPa.^{21,22} Los datos experimentales obtenidos se ajustan a un modelo de Langmuir y reflejan la poca afinidad del precursor organometálico por el CO₂ debido a una baja solubilidad del precursor en scCO₂ y a la fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente. En un artículo reciente²³ investigan el proceso de adsorción de este mismo precursor metálico sobre un aerogel orgánico. Los datos obtenidos, mediante el método estático descrito anteriormente, fueron ajustados al modelo de Langmuir modificado a 308 K y a diferentes presiones de CO₂, 10.7 y 20.7 MPa, y densidad de CO₂, 8.71 y 7.30 g/cm³, respectivamente. Las diferencias entre las dos isothermas no son muy grandes. Existe adsorción rápida en los dos casos. A una concentración determinada de Pt(cod)me₂ en la fase fluida a temperatura constante, la adsorción aumenta ligeramente al disminuir la presión y la densidad de CO₂.

Otros autores han estudiado la adsorción de este mismo precursor sobre dos soportes porosos, gel de sílice y monolitos de sílice.²⁴ En este caso, desarrollan un método para la medida de la cinética de adsorción en CO₂ supercrítico. Consiste en una celda de adsorción que contiene el adsorbente y una celda UV de alta presión conectada a un espectrofotómetro UV – visible con el cual se puede hacer un seguimiento del proceso de adsorción *online*. Es decir, se mide la disminución de la concentración del precursor en la fase fluida. Con estos experimentos se obtienen datos a dos temperaturas, 333 y 353 K, y a 15 MPa, variando la concentración de precursor entre 20 y 60 mg. Además, se explora la influencia del tipo de soporte a 333 K variando la concentración inicial de precursor en la fase fluida. Para monolitos de sílice se alcanza el equilibrio termodinámico tras 1 hora llegando a un plato de saturación, mientras que el gel de sílice tiene una capacidad de adsorción mayor y el equilibrio no se alcanza en las condiciones ensayadas hasta 2.5 horas. Esto se debe a que el área interna en la estructura porosa del gel de sílice es 3.5 veces mayor que para el monolito de sílice.

En otros trabajos, Zhang et al.^{18,19} estudian el proceso de adsorción de precursores organometálicos de Ru sobre aerogeles de carbono. Los precursores ensayados son el acetilacetato de Ru (III) (Ru(acac)₃) y el bis(tetrametilheptanodionato) (ciclooctadieno) de

Ru (II) (Ru(cod)(tmhd)₂). Estos autores estudian el equilibrio termodinámico y la cinética en el proceso de impregnación del precursor metálico sobre aerogeles de carbono para la preparación de materiales compuestos Ru/aerogel de carbono. Los datos experimentales fueron obtenidos mediante un método estático a 353 K y 27.6 MPa. Las isothermas de adsorción reflejan una adsorción rápida, es decir, gran afinidad del precursor organometálico por el soporte, hasta alcanzar la adsorción máxima. Se ha estudiado el comportamiento de dos aerogeles de carbono, los cuales se diferencian en el tamaño de poro, obteniendo mayor adsorción para el aerogel de carbono con tamaño de poro mayor ya que el compuesto puede penetrar más fácilmente cuanto mayor es el poro del soporte. Los datos se ajustan a un modelo de Langmuir.

En general, el proceso de adsorción en procesos donde interviene el dióxido de carbono supercrítico como fase fluida donde está disuelto el soluto está regido por las interacciones o afinidad del soluto con el scCO₂ o el sustrato. Si la solubilidad del soluto en scCO₂ es baja, la adsorción será alta ya que las interacciones entre el soluto y el sustrato serán más fuertes que las del soluto con el CO₂. Se puede modificar la temperatura y la presión y/o densidad del fluido supercrítico para favorecer la adsorción del soluto sobre el sustrato. Así pues, la bibliografía refleja que a densidad constante, una disminución de la temperatura provocaría un aumento en la adsorción. Por tanto, el proceso de adsorción de un compuesto sobre un adsorbente o sustrato se favorece a temperaturas y densidades de CO₂ bajas.

4.4. REACTOR AGITADO DE ALTA PRESIÓN

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en un reactor agitado de alta presión (Autoclave Eng. Inc.) de volumen 100 cm³ que puede operar hasta 616 K y 37.9 MPa. La figura 4.5 muestra un esquema del reactor. El reactor consiste en una vasija de acero inoxidable 316 SS de diámetro interno 46.1 mm, diámetro externo 65.4 mm y profundidad de la vasija 69.8 mm. El espesor de la pared es de 19.3 mm. El cierre del reactor se realiza mediante un o-ring de metal haciendo un cierre metal – metal.

Los tubos de entrada del gas en el reactor son de 1/8” diámetro en cuyos extremos se encuentran válvulas de regulación de Autoclave que permiten controlar la velocidad de entrada y salida del gas y cerrar el reactor.

El reactor dispone de un agitador magnético conectado a un motor que permite variar la velocidad de agitación en el interior de la vasija. El diseño tanto de las palas del agitador

como del vástago del mismo aseguran una buena distribución del fluido en el interior del reactor. Una camisa calefactora permite termostatar el conjunto a la temperatura deseada y controlarlo mediante un controlador PDI y varios termopares tipo K. Un manómetro permite conocer la presión en el interior del reactor.

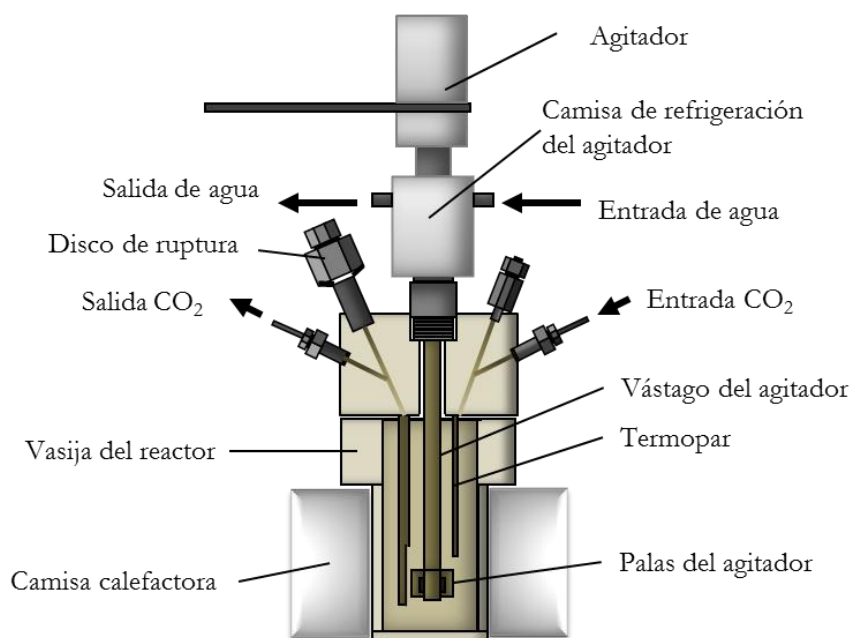


Figura 4.5. Esquema del reactor agitado de alta presión.

El manómetro instalado en este dispositivo alcanza hasta 35 MPa. Además, el sistema posee un disco de ruptura que por seguridad puede resistir como máximo 31 MPa de presión. Si se prevé trabajar por encima de 423 K es necesario refrigerar los imanes que componen el agitador magnético. Para ello se dispone de un circuito cerrado de refrigeración que se conecta a un criostato Polyscience modelo 9101 que recircula agua a 283 K para mantener refrigerado el sistema de agitación. El baño termostático puede trabajar a temperaturas entre 253 y 363 K.

4.5. **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Con el reactor agitado previamente descrito se han llevado a cabo estudios de la adsorción de hexafluoroacetilacetato de Pd (II) ($\text{Pd}(\text{hfac})_2$) disuelto en scCO_2 sobre sílice mesoporosa del tipo SBA-15.

Los materiales empleados para la realización de este estudio de adsorción son: tetraetilortosilicato (TEOS, pureza +99 %), copolímero de bloque poli(óxido de etileno)-co-

(óxido de propileno)-co-(óxido de etileno) ($\overline{M}_w=5800$) (PEO-PPO-PEO), $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ proporcionados por Sigma-Aldrich y CO_2 de pureza 99.99% suministrado por Air Liquide.

4.5.1. Preparación y caracterización de los soportes de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$

Los soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15 que se utilizan en los capítulos 4, 5 y 6 de esta tesis se prepararon siguiendo un procedimiento similar al descrito por Zhao et al.^{25,26} Los detalles de la síntesis se esquematizan en la figura 4.6.

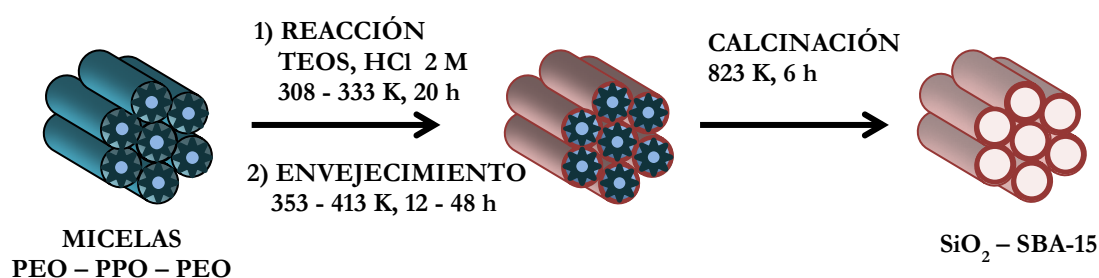


Figura 4.6. Esquema de síntesis de los soportes de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$.

En una síntesis típica (figura 4.6), se disuelven 4 g de PEO-PPO-PEO en 30 g de agua y 120 g de HCl 2M con agitación a temperaturas entre 308 – 333 K hasta la completa disolución del surfactante. A continuación se añaden 8.5 g de TEOS agitando y manteniendo la temperatura inicial durante 20 h. La mezcla se deja envejecer a temperaturas entre 353 – 413 K sin agitación durante 12 – 48 h. El residuo sólido se filtra, se lava varias veces con pequeñas fracciones de etanol y se calcina al aire a 823 K durante 6 h con una rampa de calentamiento de 1 K/min para eliminar el surfactante obteniéndose así, sílice mesoporosa

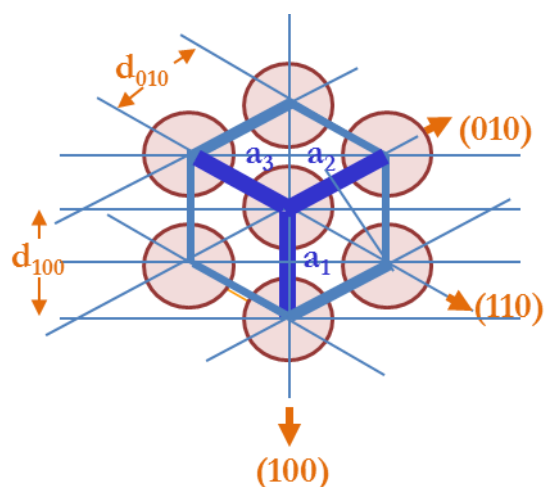


Figura 4.7. Geometría de la celda hexagonal.

tipo SBA-15. Durante esta síntesis el surfactante PEO-PPO-PEO de dimensiones adecuadas se organiza y forma agregados cilíndricos micelares que se disponen con un empaquetamiento hexagonal. Paralelamente sobre el surfactante se produce la hidrólisis y condensación del precursor TEOS. Con el proceso de calcinación el surfactante orgánico se elimina, quedando un material poroso ordenado. El soporte de sílice tipo SBA-15 presenta una morfología hexagonal

compuesta por una distribución ordenada de mesoporos cilíndricos como se muestra en la figura 4.7. Estos materiales presentan patrones de difracción a ángulos muy bajos debido al espaciado entre los poros cilíndricos. La simetría a la que pertenecen los soportes de sílice sintetizados tipo SBA-15 es hexagonal del grupo de simetría $P6mm$.^{25,26}

Tabla 4.1. Condiciones de reacción y envejecimiento y características geométricas de la estructura de los soportes de SiO_2 – SBA-15 sintetizados.

Muestra SiO_2 – SBA-15	$T_{\text{reacción}}/\text{K}$ (tiempo)	$T_{\text{envejecimiento}}/\text{K}$ (tiempo)	d_{100}/nm	a/nm	t/nm
S – 1	308 (20 h)	353 (24 h)	8.5	9.9	4.3
S – 2	308 (20 h)	363 (24 h)	8.9	10.2	4.8
S – 3	308 (20 h)	413 (24 h)	9.4	10.9	3.5
S – 4	333 (20 h)	373 (12 h)	9.8	11.3	3.9
S – 5	333 (20 h)	413 (12 h)	10.1	11.7	3.7
S – 6	313 (20 h)	373 (12 h)	9.4	10.9	4.0
S – 7	313 (20 h)	403 (48 h)*	10.9	12.6	1.9
S – 8	313 (20 h)	403 (48 h)*	10.7	12.4	2.6

* Preparados por síntesis hidrotermal mediante el método descrito por Galarneau et al.²⁷

En la tabla 4.1 se recogen las condiciones de síntesis de los soportes de SiO_2 – SBA-15 sintetizados en esta tesis doctoral junto con los parámetros que describen las características geométricas de la estructura de cada soporte, d_{100} , a y t , cuya determinación y significado se explica más adelante.

Los soportes SiO_2 – SBA-15 S – 7 y S – 8 se sintetizaron según el procedimiento descrito por Galarneau et al.²⁷ En esta síntesis hidrotermal se sustituye la etapa de envejecimiento a reflujo, por un tratamiento hidrotermal en un autoclave con un recubrimiento de teflón de 130 cm^3 de volumen a 403 K durante 48 horas con el fin de mejorar la estabilidad del soporte de sílice SBA-15 en agua. Posteriormente, se filtró el sólido blanco, se lavó varias veces con pequeñas fracciones de etanol y se calcinó a 823 K durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 1 K/min.

Se han variado las temperaturas de reacción y de envejecimiento y los tiempos de estas etapas para conseguir soportes mesoporosos con mayor área superficial y tamaños de poro adecuados para los experimentos de impregnación/adsorción del precursor de Pd. De todas las muestras de soporte que se recogen en esta tabla, se han utilizado la muestra S-5, en los experimentos de síntesis de los materiales compuestos $\text{Pd}/\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ que se detallan en el capítulo 5, la muestra S-6 como soporte en los experimentos de adsorción del precursor de Pd ($\text{Pd}(\text{hfac})_2$) que se desarrollan en este capítulo, y las muestras S-6 a S-8 como soportes de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ utilizados para la síntesis de los catalizadores $\text{Pd}/\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ cuya actividad catalítica en scCO_2 se estudia en el capítulo 6.

Para confirmar que las síntesis se llevaron a cabo con éxito se caracterizaron los materiales mediante difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS) y por transmisión, ver anexo I), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y medidas de adsorción – desorción de N_2 (ver anexo I).

De todas las muestras recogidas en la tabla 4.1 se han realizado análisis de rayos X de ángulo bajo para obtener los parámetros estructurales que definen la geometría del soporte. En esta memoria solo se van a mostrar aquellos difractogramas de rayos X de ángulo bajo de las muestras utilizadas en los experimentos de adsorción de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre el soporte S – 6. Resultados análogos se obtuvieron para el resto de muestras de soporte (ver anexo II).

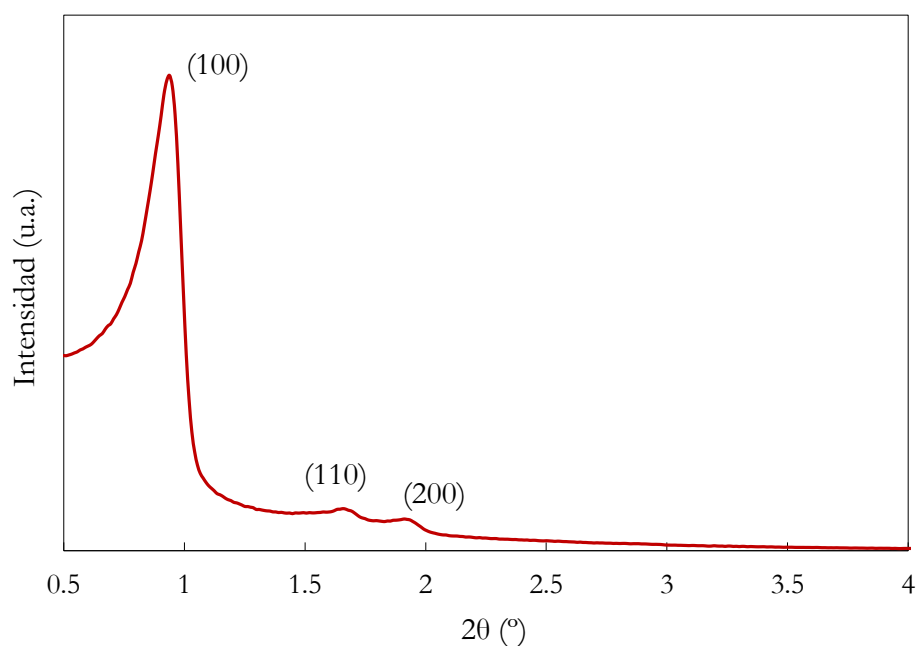


Figura 4.8. Difractograma SAXS del soporte de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ (muestra S-6).

Del diagrama SAXS del material se obtiene información de su estructura. Del primer pico correspondiente al plano (100) se obtiene el espaciado entre planos iguales denominado d_{100} ; a partir de la ley de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$ que para el soporte S – 6 se corresponde con una distancia de 9.4 nm. Con este valor de d_{100} se obtiene el parámetro de celda a correspondiente a la distancia entre dos centros de poro que se calcula a partir de la relación geométrica que sigue a continuación: $a = 2/\sqrt{3} \cdot d_{100}$. Para este soporte, a es igual a 10.8 nm. Con el parámetro de celda a y el tamaño de poro del material obtenido de la distribución de tamaño de poro por el método BJH de la rama de adsorción (figura 4.9) se obtiene el espesor de la pared, t, de los canales del soporte a partir de: $t = a - \text{tamaño de poro}$.

En la tabla 4.2 se recoge la información extraída del análisis de las isothermas de adsorción – desorción analizadas de los soportes de SiO_2 – SBA-15 sintetizados que se recogen en la tabla 4.1. De todas las muestras se obtienen datos de la superficie BET de los soportes, del tamaño de poro obtenido a partir de la distribución de tamaño de poro obtenida de la rama de adsorción de la isoterma y del volumen de poro total del material.

Tabla 4.2. Características de los soportes SiO_2 – SBA-15 obtenidas del estudio de las isothermas de adsorción – desorción de N_2 .

Muestra SiO_2 – SBA-15	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Tamaño poro* nm	V_{p}^{\dagger} total $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{microporo}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
S – 1	486	5.6	0.44	0.025
S – 2	676	4.3	0.87	0.097
S – 3	553	7.4	0.87	0.019
S – 4	577	7.4	0.70	0.092
S – 5	695	8.1	0.93	0.107
S – 6	755	6.9	1.05	0.077
S – 7	595	10.7	1.45	0.031
S – 8	568	9.8	1.26	0.030

† Obtenido de la cantidad adsorbida de gas a $P/P_0 = 0.995$

* Obtenido de la distribución de tamaño de poros utilizando la rama de adsorción de la isoterma.

En la figura 4.9 se muestra la isoterma de adsorción – desorción de la muestra S – 6. El estudio realizado para esta muestra es similar para el resto de las muestras de SiO_2 – SBA-15 que se recogen en la tabla 4.2. En todos los casos las isothermas que se obtienen pertenecen al

tipo IV, subtipo H1, con un ciclo de histéresis característico que se encuentra en materiales mesoporosos con canales de poros cilíndricos bien definidos. El valor del área superficial BET^2 de la muestra S – 6 es $755 \text{ m}^2/\text{g}$, el resto de áreas superficiales del resto de muestras se recogen en la tabla 4.2.

Las distribuciones de tamaño de poro obtenidas tanto de la rama de adsorción como de la rama de desorción de la isoterma se muestran en la figura interior de la figura 4.9. Las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron mediante el método BJH para un modelo de poro cilíndrico.²⁸ Ambas distribuciones de tamaño de poro son estrechas con máximos de diámetro de poro de 6.9 nm para la distribución obtenida de la rama de adsorción y 4.8 nm para la distribución obtenida de la rama de desorción. El mecanismo y el origen del ciclo de histéresis en la isoterma de desorción es todavía materia de discusión.²⁹ En un material con poros distribuidos regularmente con un ciclo de histéresis de tipo H1 como en el caso de soportes de sílice tipo SBA-15, utilizando consideraciones termodinámicas, el ciclo de histéresis se debe a la diferente geometría que adopta el menisco de gas durante la condensación y evaporación de N_2 durante el análisis. Además se considera la posibilidad de la existencia de estados metaestables del gas.

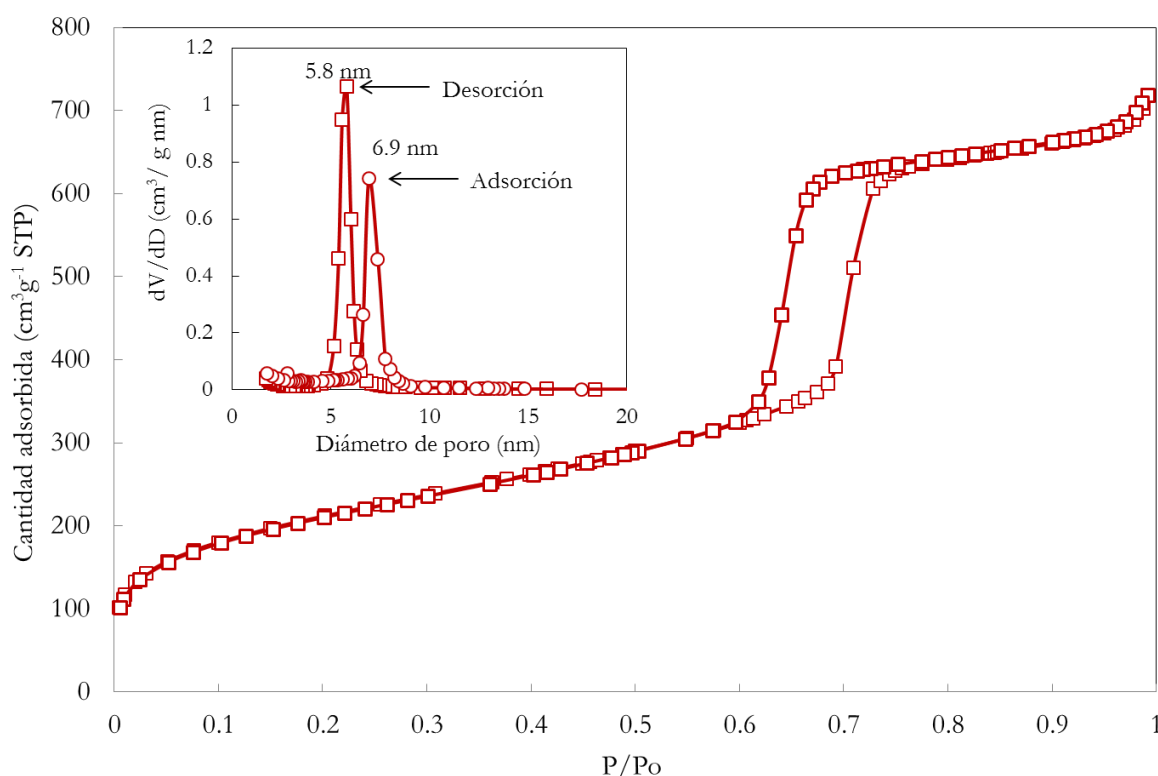


Figura 4.9. Isotermas de adsorción – desorción de N_2 , distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción y de desorción del $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ (muestra S-6).

En concreto un estudio realizado por Neimark et al.³⁰ en el cual aplican cálculos NLDFT (*Non-Local Density Funcional Theory*) muestra que en un poro cilíndrico la condensación está condicionada por la temperatura, el tamaño del poro y la longitud del canal. En un soporte de sílice tipo SBA-15 como es este caso, la condensación ocurre espontáneamente mientras que la evaporación en la etapa de desorción tiene lugar en equilibrio. Por tanto en base a consideraciones termodinámicas se debería considerar la rama de desorción para el cálculo del tamaño de poro mediante el método BJH, pero teniendo en cuenta las limitaciones de este método que tienden a subestimar los tamaños de poro se elige la rama de adsorción de la isoterma para estimar el tamaño de poro como se muestra en el trabajo publicado por Zhao et al.²⁶

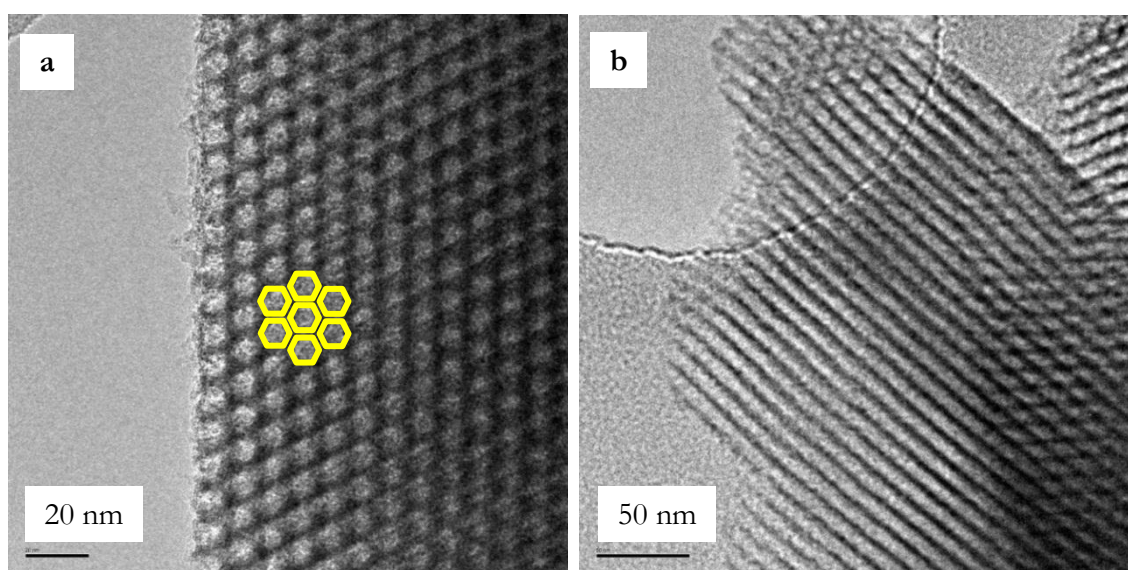


Figura 4.10. Imágenes TEM de los soportes de SiO₂ – SBA-15, muestra S – 6.

La figura 4.10 muestra las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del soporte de SiO₂ – SBA-15 sintetizado correspondiente a la muestra S – 6. En ellas se observa la estructura 2D hexagonal que se ha detallado anteriormente. Se muestran la vista frontal de la estructura (imagen a) y la vista longitudinal (imagen b). En esta última se puede medir el diámetro del canal y se observa que coincide con el máximo en la distribución de tamaño de poro obtenido de la rama de la isoterma de adsorción.

4.5.2. Adsorción de Pd(hfac)₂ sobre el soporte de SiO₂ - SBA-15

Los experimentos se llevan a cabo según el siguiente procedimiento. Se introduce una cantidad conocida de SiO₂ – SBA-15 (muestra S – 6) (ca. 100 mg) y se varía la cantidad de precursor metálico Pd(hfac)₂ para cada experimento (ca. 18 – 230 mg). A continuación se calienta el reactor a la temperatura de trabajo. Los experimentos de adsorción se llevan a

cabo entre 313 y 353 K. Una vez que el reactor ha alcanzado la temperatura elegida, se introduce el CO_2 lentamente impulsado por una bomba ISCO modelo 260D termostatzada a la misma T hasta alcanzar la P de trabajo. El intervalo de presión estudiado es entre 8.5 – 14 MPa. El sistema se mantiene con agitación constante a estas condiciones durante 3, 8 y 16 horas. Después se despresuriza isotérmicamente de forma lenta durante 1 hora. La cantidad de precursor adsorbida se estimó gravimétricamente a partir del análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras impregnadas. Varios intentos para determinar la cantidad de precursor adsorbido por diferencia de pesada del sustrato antes y después de la impregnación mediante una balanza analítica resultaron infructuosos debido a los errores asociados a la pesada del soporte al tratarse de un soporte pulverulento.

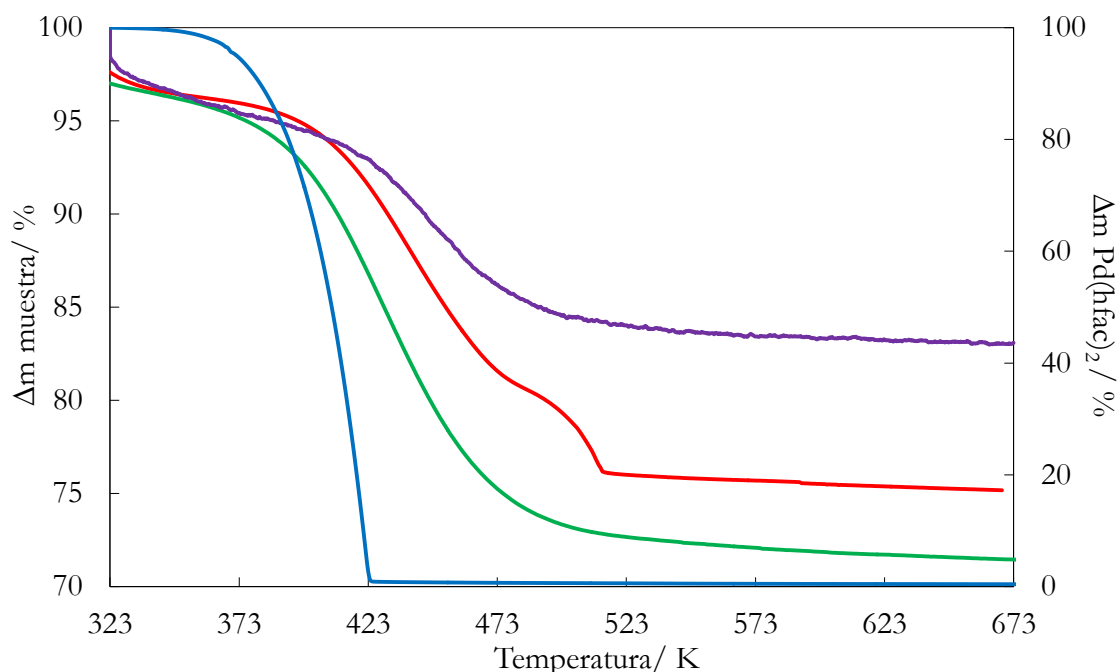


Figura 4.11. TGA de las muestras de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ impregnadas con $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ a 313 K y 8.5 MPa durante 3 horas (—), 8 horas (—) y 16 horas (—) y del precursor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ puro (—) en flujo de O_2 .

En primer lugar se estudió el tiempo que el sistema $\text{Pd}(\text{hfac})_2 - \text{SiO}_2\text{-SBA-15} - \text{scCO}_2$ tarda en alcanzar el equilibrio termodinámico.³¹ En la figura 4.11 se muestran los análisis termogravimétricos (TGA) en flujo de O_2 del precursor puro y de las muestras impregnadas a 313 K y 8.5 MPa durante 3, 8 y 16 horas. El precursor de Pd sublima completamente a $T \approx 419 \text{ K}$ ³² por tanto, la cantidad de precursor adsorbida sobre el soporte se determina fácilmente a partir de los datos de pérdida de peso obtenidos del análisis de TGA que se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Datos obtenidos del análisis de TGA de las muestras de SiO₂ – SBA-15 impregnadas a 313 K y 8.5 MPa durante 3, 8 y 16 horas.

Muestras impregnadas	Tiempo de impregnación/ h	Temperatura K	Pérdida de masa %	Cantidad de Pd % mol
Imp – 1	3	418	12.3	1.6
Imp – 2	8	428	24.5	3.6
Imp – 3	16	439/508	21.3	3.1

Para las muestras impregnadas con Pd(hfac)₂ se observa un primer salto común en las 3 muestras correspondiente a la pérdida de peso atribuida a la pérdida de agua adsorbida por el soporte a una temperatura en torno a 323 K, que corresponde con un porcentaje menor del 3 % de peso.

Las muestras Imp – 1 e Imp – 2 impregnadas con Pd(hfac)₂ durante 3 y 8 horas presentan un único salto con pérdida de peso de 12.3 y 24.5 % a 418 y 428 K, respectivamente, atribuidas a la sublimación del precursor de Pd adsorbido sobre el soporte de sílice. Estos saltos no son tan bruscos como el obtenido para el precursor puro ya que la desorción del Pd(hfac)₂ del soporte incluye la desorción del precursor adsorbido en el interior de los canales produciéndose ésta más lentamente. La muestra Imp – 3, impregnada durante 16 horas, al contrario que las muestras Imp – 1 e Imp – 2, exhibe dos saltos con pérdidas de peso de 16.4 y 4.9 % (21.3 % en total) a 439 y 508 K, respectivamente. La primera de ellas se corresponde con la sublimación del precursor Pd(hfac)₂, mientras que la segunda se puede atribuir a una descomposición parcial del precursor ya que refleja la existencia de un compuesto diferente derivado del precursor de Pd que no está presente en las muestras impregnadas durante 3 y 8 horas. La cantidad de Pd en las muestras impregnadas, que se muestra en la tabla 4.3, fue calculada por TGA considerando que la pérdida de peso entre 323 y 573 K corresponde con la sublimación completa del precursor de Pd. Para la muestra Imp – 3, impregnada durante 16 horas, en la que aparece descomposición parcial del precursor se estima la cantidad de Pd impregnado considerando la pérdida de peso total.

Los análisis de TGA se llevaron a cabo también en corriente de N₂ y se obtuvieron curvas y pérdidas de peso similares a los realizados en O₂ que son los que se muestran en la figura 4.11.

A la vista de estos resultados se consideró que 8 horas es un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio sin producirse la descomposición del precursor.

4.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 4.12 se representan los datos obtenidos de la cantidad de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ adsorbido sobre SBA-15 o carga, q (mol/kg), frente a la concentración de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ disuelto en scCO_2 , C (mol/m³), a 313 K, 8.5 MPa y densidad de CO_2 de 354 kg/m³.

C se obtiene por diferencia de la cantidad inicial de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en el reactor y la cantidad impregnada en el soporte para concentraciones muy por debajo del límite de solubilidad.

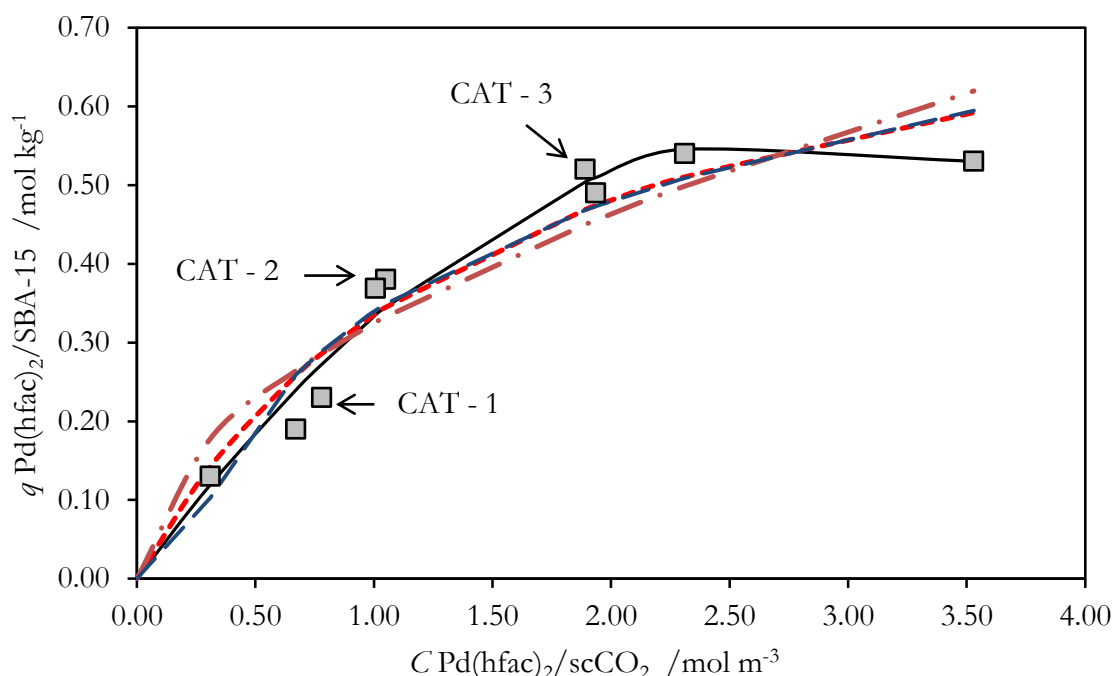


Figura 4.12. Adsorción del $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre SBA-15 a 313 K y 8.5 MPa. (■) datos experimentales; (—) ajuste con el modelo de Langmuir modificado, (---) ajuste con el modelo de Langmuir, (-.-) ajuste con el modelo de Freundlich, (-.-) ajuste con el modelo de Temkin.

Se observa que al aumentar la concentración de precursor organometálico disuelto en la fase fluida la cantidad de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ adsorbido sobre el soporte mesoporoso también aumenta, hasta alcanzar el valor aproximado de 0.55 mol de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ /kg de SBA-15. Se puede considerar que para esta carga se ha alcanzado la saturación para una concentración de precursor organometálico aproximadamente de 2.0 mol/m³ de scCO_2 . Con la tendencia que se observa en los datos experimentales, estos se pueden correlacionar con las diferentes isothermas de adsorción que se utilizan en la bibliografía para describir estos procesos.

En la figura 4.12 se han señalado tres muestras concretas preparadas a concentraciones de 0.8, 1.0 y 1.9 mol de $\text{Pd}(\text{hfac})_2 / \text{m}^3$ de CO_2 como CAT – 1, CAT – 2 y CAT – 3 a las que se hará referencia en el capítulo 6.

Los datos experimentales del sistema $\text{Pd}(\text{hfac})_2 - \text{SBA-15} - \text{scCO}_2$ a 313 K y 8.5 MPa fueron ajustados a tres tipos de isothermas. En primer lugar, se correlacionaron los datos a un modelo de Langmuir, ecuación (4.21). Este modelo considera que la superficie del adsorbente es homogénea y no se producen interacciones entre las moléculas de adsorbato.¹⁴

En la ecuación (4.21) K es la constante de adsorción de Langmuir o constante de adsorción en el equilibrio, expresada en m^3 de scCO_2/mol de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$, y que está relacionada con el calor de adsorción, q_m es la capacidad de adsorción en mol de $\text{Pd}(\text{hfac})_2/\text{kg}$ de SBA-15 y Kq_m representa la afinidad del compuesto organometálico hacia el soporte.

Otra de las isothermas más utilizadas es el modelo de Langmuir modificado. A la expresión (4.21) se le añade un parámetro extra, k , que introduce la heterogeneidad de la superficie del soporte, quedando la expresión de la siguiente manera:

$$q = \frac{Kq_m C}{1 + KC} + kC \quad (4.26)$$

El modelo de Freundlich (ecuación 4.22) es un modelo empírico que también puede ser aplicado para correlacionar datos experimentales donde la heterogeneidad de la superficie del sustrato es un término a tener en cuenta. Este modelo relaciona la cantidad de compuesto adsorbido, q (mol/kg), con la concentración, C , del compuesto organometálico en la disolución. En este modelo, K_f es la constante de adsorción de Freundlich y $1/n$ es el exponente de Freundlich.

Por último, los datos experimentales se correlacionaron con el modelo de Temkin que se describe anteriormente (ecuación 4.13). En este caso ϵ_1 y ϵ_2 son constantes cuyos valores se muestran en la tabla 4.4 y están relacionados con el calor de adsorción.

Los parámetros de ajuste de estas ecuaciones junto con la desviación estándar de los ajustes, σ , se muestran en la tabla 4.4. Los ajustes se presentan junto con los valores experimentales en la figura 4.12 con líneas de distinto trazo.

Tabla 4.4. Parámetros de ajuste para las isotermas de adsorción de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre SBA-15 a 313 K, 8.5 MPa y densidad de CO_2 de 354 kg/m³.

Parámetros	Modelo de Langmuir	Modelo de Langmuir modificado	Modelo de Freundlich	Modelo de Temkin
K (m ³ scCO ₂ / mol de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$)	0.65	0.15	-	-
q_m (mol $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ / kg SBA-15)	0.84	5.8	-	-
k (m ³ CO ₂ sc/ kg SBA-15)	-	-0.40	-	-
K_f	-	-	0.32	-
$1/n$	-	-	0.51	-
c_1	-	-	-	0.20
c_2	-	-	-	5.37
σ (mol/ kg)	0.048	0.037	0.063	0.058

La constante de adsorción, K , es menor en el modelo de Langmuir modificado que en el modelo de Langmuir, y la capacidad de adsorción, q_m , en el modelo de Langmuir modificado es mayor que para el modelo Langmuir. El parámetro k , es un parámetro de ajuste y su valor no es significativo. Como se puede ver en la figura 4.12 el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo de Langmuir modificado,

Asumiendo que la saturación se alcanza a concentraciones similares de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en otras condiciones de presión y temperatura, se ha estudiado para la concentración de saturación próxima a 2.0 mol de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ /m³ de CO_2 el efecto que causan en la adsorción cambios en la temperatura, en la presión y en la densidad de CO_2 .

En la figura 4.13 se representan los experimentos correspondientes a las variaciones de la temperatura, de la presión y de la densidad de CO_2 . Para entender el efecto que causan los cambios en las condiciones de impregnación en la adsorción del precursor metálico sobre el soporte se analizará por pares de experimentos. En primer lugar, para experimentos donde la temperatura se mantiene constante, bien a 313 K o 333 K, al aumentar la presión, en el caso de 313 K se aumenta la presión de 8.5 a 14.0 MPa y en el caso de 333 K se aumenta la presión de 8.5 a 11.0 MPa, la densidad de CO_2 también aumenta, y se observa que la adsorción del precursor organometálico sobre el soporte disminuye. Las fuerzas de interacción adsorbato – sustrato son más débiles que las fuerzas de interacción del adsorbato en la fase fluida y al aumentar la presión y por tanto la densidad del fluido y su poder de solvatación parte del soluto se desorbe del soporte.

Por otro lado, a presión constante de 8.5 MPa, un aumento en la temperatura desde 313 a 353 K, provoca una disminución en la densidad de CO_2 y aumenta la adsorción del $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre el soporte.

A densidad constante de CO_2 próxima a 354 kg/m^3 para una variación en la temperatura y presión, de 313 K y 8.5 MPa a 333 K y 11.0 MPa y a 353 K y 13.3 MPa, se observa una disminución en la adsorción del $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre el soporte. Esta disminución de la solubilidad con la temperatura indica que a volumen constante la adsorción es un proceso exotérmico, siendo esta variación similar a la observada previamente por otros autores.¹⁵⁻¹⁷

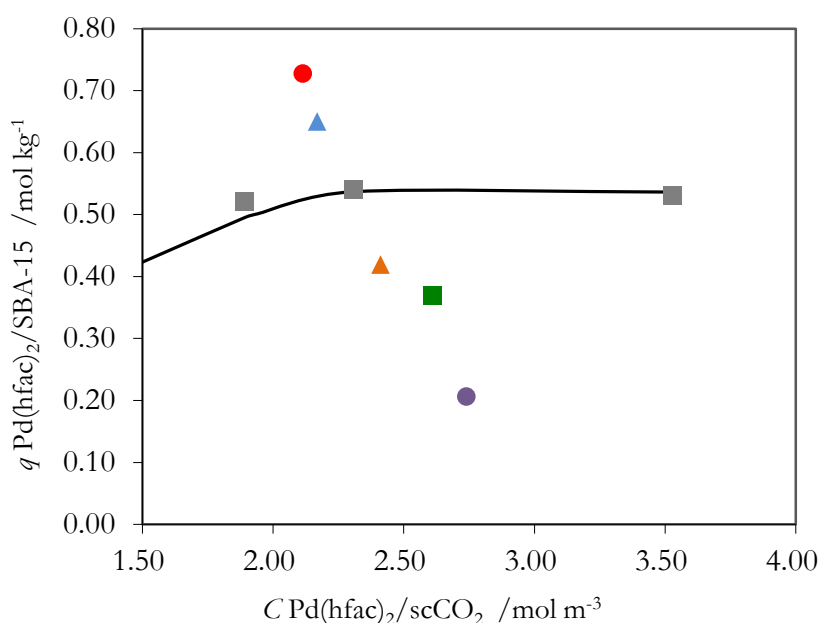


Figura 4.13. Adsorción de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre SBA-15 a diferentes temperaturas, presiones y densidades de CO_2 . (■) 313 K, 8.5 MPa y 354 kg m^{-3} ; (■) 313 K, 14.0 MPa y 763 kg m^{-3} ; (▲) 333 K, 8.5 MPa y 212 kg m^{-3} ; (▲) 333 K, 11.0 MPa y 358 kg m^{-3} ; (●) 353 K, 8.5 MPa, 175 kg m^{-3} ; (●) 353 K, 13.3 MPa, 355 kg m^{-3} .

Además, existe un fenómeno de competencia entre la adsorción del $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ y del CO_2 sobre el soporte de sílice. La adsorción del CO_2 puro sobre la sílice ha sido estudiada por Strubinger et al.³³ En el intervalo de 313 – 323 K la adsorción de CO_2 es máxima precisamente a 354 kg/m^3 con valores de q de 30 y $20 \text{ } \mu\text{mol CO}_2 / \text{m}^2$ de SiO_2 a 313 y 323 K, respectivamente. Teniendo en cuenta la superficie del soporte utilizado en este estudio, la adsorción de CO_2 sobre la sílice puede llegar a ser hasta 4 veces mayor que la adsorción de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ a las condiciones de 313 K y 8.5 MPa.

Estos resultados parecen indicar que la mayor o menor afinidad del precursor organometálico con el soporte o con la fase fluida está condicionada por la elevada solubilidad del compuesto en la fase fluida. Como se ha discutido anteriormente, en el capítulo 3 de esta tesis doctoral, el $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ es muy soluble en scCO_2 , lo que indica que la interacción del precursor con el CO_2 parece ser más fuerte que con el sustrato. Por tanto, la solubilidad del precursor en scCO_2 controlaría el proceso de adsorción.

Como se discutió en el capítulo 3, la solubilidad de los precursores metálicos como el $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en scCO_2 se puede estudiar utilizando la ecuación de Chrastil (3.7). Para el caso concreto de este sistema $\text{Pd}(\text{hfac})_2 - \text{SBA-15} - \text{scCO}_2$ a temperatura constante la solubilidad del precursor metálico en scCO_2 es mayor cuanto más alta es la presión y por lo tanto la densidad del fluido, resultando la adsorción sobre el sustrato menor. A presión constante, al aumentar la temperatura la densidad de scCO_2 disminuye y por tanto la adsorción aumenta. A densidad constante, la solubilidad del precursor en la fase fluida disminuye al aumentar la temperatura por lo que se favorece la adsorción. Los datos de la figura 4.8 muestran la disminución de la cantidad adsorbida a más alta temperatura. Estos resultados indican que la adsorción a volumen constante es exotérmica. De entre las condiciones ensayadas, las que permiten impregnar una mayor cantidad de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre SBA-15 son 353 K, 8.5 MPa y densidad de CO_2 baja.

Las isotermas de adsorción nos van a permitir controlar la cantidad de precursor adsorbido sobre el soporte y por tanto el contenido de metal en el material final. En los capítulos siguientes se pondrá de manifiesto las implicaciones que esto tiene en el material final.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) McBain, J. W. *Philosophical Magazine* **1909**, 18, 916-935.
- (2) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. American Chemical Society* **1938**, 60, 309-319.
- (3) Atkins, P.; Paula, J. *Química Física* (Oxford University Press, USA, 2006).
- (4) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603-619.
- (5) Freundlich, H. Z. *Physical Chemistry* **1910**, 73, 385-423.
- (6) Markhame, C.; Benton, A. F. *American Chemical Society* **1931**, 53, 497-507.
- (7) Yon, C. M.; Turnock, P. H. *AIChE Symposium Series* **1971**, 67, 75-83.
- (8) Broughton, D. B. *Industrial and Engineering Chemistry* **1948**, 40, 1506-1508.
- (9) Kipling, J. J. *Adsorption from Solutions of Nonelectrolytes*; Academic Press: London, 1965.
- (10) Kikic, I.; Alessi, P.; Cortesi, A.; Macnaughton, S. J.; Foster, N. R.; Spicka, B. *Fluid Phase Equilibria* **1996**, 117, 304-311.
- (11) Brunner, G.; Johannsen, M. *J. Supercritical Fluids* **2006**, 38, 181-200.
- (12) Erkey, C. In *Supercritical Fluid Science and Technology*; Elsevier, 2011; Vol. Volume 1; pp 41-77.
- (13) Bozbag, S. E.; Yasar, N. S.; Zhang, L. C.; Aindow, M.; Erkey, C. *J. Supercritical Fluids* **2011**, 56, 105-113.
- (14) Subra, P.; Vega-Bancel, A.; Reverchon, E. *J. Supercritical Fluids* **1998**, 12, 43-57.
- (15) Tan, C. S.; Liou, D. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1990**, 29, 1412-1415.
- (16) Lucas, S.; Cocero, M. J.; Zetzl, C.; Brunner, G. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 219, 171-179.
- (17) Lucas, S.; Cocero, M. J. *Brazilian Journal of chemical engineering* **2006**, 23, 197-203.
- (18) Zhang, Y.; Kang, D. F.; Aindow, M.; Erkey, C. *J. Physical Chemistry B* **2005**, 109, 2617-2624.
- (19) Zhang, Y.; Cangul, B.; Garrabos, Y.; Erkey, C. *J. Supercritical Fluids* **2008**, 44, 71-77.
- (20) Cangul, B.; Zhang, L. C.; Aindow, M.; Erkey, C. *J. Supercritical Fluids* **2009**, 50, 82-90.
- (21) Saquing, C. D.; Cheng, T. T.; Aindow, M.; Erkey, C. *J. Physical Chemistry B* **2004**, 108, 7716-7722.
- (22) Saquing, C. D.; Kang, D.; Aindow, M.; Erkey, C. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 80, 11-23.
- (23) Bozbag, S. E.; Yasar, N. S.; Zhang, L. C.; Aindow, M.; Erkey, C. *J. Supercritical Fluids* **2011**, 56, 105-113.

- (24) Aschenbrenner, O.; Dahmen, N.; Schaber, K.; Dinjus, E. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 3150-3155.
- (25) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- (26) Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024-6036.
- (27) Galarneau, A.; Nader, M.; Guenneau, F.; Di Renzo, F.; Gedeon, A. J. *Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 8268-8277.
- (28) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. American Chemical Society* **1951**, *73*, 373-380.
- (29) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2004.
- (30) Neimark, A. V.; Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A. *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, R1493-R1496.
- (31) Morère, J.; Tenorio, M. J.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R.; Cabanas, A. *J. Supercritical Fluids* **2011**, *56*, 213-222.
- (32) Tenorio, M. J.; Torralvo, M. J.; Enciso, E.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R.; Cabanas, A. *J. Supercritical Fluids* **2009**, *49*, 369-376.
- (33) Strubinger, J. R.; Song, H. C.; Parcher, J. F. *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 98-103.

Capítulo 5

*SÍNTESIS DE MATERIALES
COMPUESTOS Pd/SiO₂ – SBA-15
EN CO₂ SUPERCRÍTICO*

5.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo 1 de esta tesis se hace referencia a los SCF y sus propiedades de transporte como excelente medio de reacción para llevar a cabo la síntesis de materiales con características especiales. De las técnicas de síntesis de materiales descritas, una de las más utilizadas es la deposición supercrítica (SCFD) y es la que se utiliza en este trabajo para sintetizar materiales compuestos estructurados de Pd – sílice, Pd/SiO₂ – SBA-15.

El Pd ha sido depositado con distinta morfología, nanopartículas o películas, tanto en matrices poliméricas como en soportes inorgánicos. Las aplicaciones de estos materiales Pd/suporte son numerosas y se pueden resumir en el uso como membranas de separación,¹⁻³ como materiales para almacenamiento de H₂,^{4,5} en microelectrónica,⁶ como sensores,⁷ en celdas de combustible⁸ y en catálisis.^{9,10} Para esta última aplicación, catálisis, el Pd es uno de los metales más estudiados por su elevada versatilidad a la hora de catalizar muchos tipos de reacciones químicas. Se han usado catalizadores soportados de Pd para catalizar reacciones de oxidación y reducción, de hidrogenación, de deshidrogenación, desbencilación, hidrocracking y reacción de descarbonilación y otras muchas reacciones de acoplamiento carbono – carbono.¹¹

En catálisis heterogénea las características principales de los catalizadores son que el soporte posea una elevada superficie específica y que las partículas del metal estén distribuidas homogéneamente por toda la matriz del soporte. El soporte ayuda a estabilizar las nanopartículas metálicas evitando la aglomeración y al mismo tiempo facilitando la manipulación de los catalizadores. Los soportes inorgánicos muestran elevada estabilidad térmica y química y concretamente los soportes inorgánicos mesoestructurados han sido investigados de forma extensa por su elevada área superficial y su tamaño de poro controlado.¹²

Tradicionalmente los métodos de preparación de catalizadores para catálisis heterogénea incluyen una etapa de impregnación del soporte con una disolución en la cual está disuelto el precursor metálico del metal que se desea depositar, seguida de una etapa de secado y un tratamiento térmico a alta temperatura para activar el catalizador. Sin embargo, la elevada viscosidad y tensión superficial de los disolventes líquidos causan una baja difusión del metal en el interior de los poros del soporte y frecuentemente se consiguen materiales poco homogéneos y partículas poco dispersas. Además, el proceso de secado puede causar cambios estructurales en el interior del catalizador provocando una disminución significativa

del área superficial del soporte y por tanto de la actividad catalítica. Por todas estas limitaciones se han ido desarrollando nuevas rutas sintéticas para impregnar soportes tanto orgánicos como inorgánicos con partículas metálicas con el objetivo de obtener materiales compuestos con sus propiedades mejoradas.

Una de las nuevas rutas sintéticas propuestas para la fabricación de estos materiales es el uso de SCF como medio de reacción e impregnación para introducir el precursor metálico en el interior de los poros del material.¹³ El SCF más utilizado en experimentos de impregnación y/o deposición de metales es el scCO_2 por sus excelentes propiedades de transporte. Además, la elevada solubilidad de algunos precursores organometálicos en scCO_2 a presiones y temperaturas moderadas, como se demuestra en el capítulo 3 de esta tesis han llevado a utilizar el scCO_2 como un medio idóneo de reacción y/o impregnación en la síntesis de materiales.¹⁴

Dos de los soportes más estudiados en la síntesis de materiales soportados son los soportes mesoporosos estructurados de sílice amorfa tipo MCM-41 y SBA-15. Estos se diferencian entre sí en el tamaño de poro que es menor en MCM-41 y en que en los soportes de tipo SBA-15, los mesoporos que forman la red ordenada de poros cilíndricos están interconectados entre sí a través de microporos y pequeños mesoporos en la pared mientras que en la sílice MCM-41 por el tipo de surfactante utilizado no lo están.^{15,16} Los microporos de las paredes del mesoporo se deben al polímero de óxido polietileno (PEO) en el copolímero de bloque de partida para obtener el soporte, mientras que el óxido de polipropileno (PPO) proporciona la estructura interna de los mesoporos.^{16,17}

Existen algunas revisiones bibliográficas de estos últimos años que describen la preparación de nanopartículas metálicas soportadas utilizando scCO_2 y que se han comentado en el capítulo 1.^{13,18,19}

Romang y Watkins han revisado recientemente el uso de scCO_2 para depositar películas metálicas y de óxidos metálicos sobre diferentes soportes estructurados para la preparación de dispositivos semiconductores.¹⁸ Yang et al.¹⁹ también han revisado la deposición de metales y nanopartículas semiconductoras en el interior de sustratos poliméricos. En algunas de estas publicaciones se utiliza la técnica SCFD para la síntesis del material compuesto, la cual incluye la disolución del compuesto organometálico en scCO_2 , la impregnación del soporte y la adición de una pequeña cantidad de agente reductor bien H_2 , etanol u otra sustancia a la mezcla en condiciones supercríticas para descomponer el

precursor metálico y obtener el correspondiente material compuesto metal – sustrato. Este procedimiento se encuentra descrito con mayor detalle en el capítulo 1, en la síntesis de materiales con SCF donde se explica cada etapa que conlleva esta técnica de deposición supercrítica incluyendo una amplia revisión bibliográfica. Los trabajos previos publicados sobre la deposición de Pd sobre distintos soportes en scCO₂ se revisan a continuación.

Lee et al.^{20,21} han impregnado SBA-15 mesoporosa con Pd(hfac)₂ utilizando tetrahidrofurano (THF) o etanol. El disolvente se elimina del material impregnado por evaporación y el material seco se trata en scCO₂ a 333 K y 10.0 MPa. Para descomponer el precursor organometálico, el material tratado se calienta en aire a 673 K y se reduce posteriormente en una mezcla de H₂/Ar a 573 K. La mejor dispersión del metal sobre el soporte se obtiene utilizando THF seguido de tratamiento en scCO₂ sin necesidad de funcionalizar la superficie del material mesoporoso SBA-15.

De forma similar, Yu et al.²² han impregnado un soporte de sílice modificada con un surfactante fluorado con nitrato de Pd disuelto en una disolución de etanol – H₂O. El material impregnado fue tratado posteriormente en scCO₂ modificado con etanol para mejorar la dispersión y fue reducido en H₂/Ar a 298 K y 0.2 MPa. La presencia de un surfactante fluorado en la superficie del soporte ayuda a la uniformidad de la distribución de las partículas de Pd.

Otros autores han depositado Pd en el interior de matrices mesoporosas utilizando scCO₂ con el objetivo de obtener otros catalizadores con elevada área superficial. Wakayama y Fukushima²³ han impregnado un soporte de sílice micro y mesoporosa tipo FSM-16 con un precursor organometálico, acetilacetato de Pd (II), Pd(acac)₂, en scCO₂ modificado con acetona como cosolvente a 423 K y 32.0 MPa para mejorar la solubilidad del precursor metálico.

Morley et al.²⁴ han impregnado aerogeles de SiO₂ con Pd(hfac)₂ a 313 K y 27.5 MPa. La reducción del compuesto organometálico en este caso se lleva a cabo tras la despresurización del reactor utilizando H₂ a 313 K y 6.9 MPa. La cantidad de Pd incorporado en estos materiales llega a ser de hasta el 8 % en peso con áreas BET de 580 m²/g lo que le confiere al material características interesantes para la catálisis. En este trabajo, además, se demuestra la hidrogenación del ciclohexeno en un reactor de flujo empleando scCO₂ como medio de reacción, utilizando el aerogel impregnado como catalizador.

Otros ejemplos utilizando otro tipo de soporte como aerogeles de carbono o nanotubos de carbono son utilizados para sintetizar materiales compuestos soportados de Pd que se describen en el capítulo 1. Ye et al.¹⁰ han depositado Pd sobre nanotubos de carbono por reducción del precursor de Pd en mezcla $H_2/scCO_2$, obteniendo partículas de 5 – 10 nm en la superficie del nanotubo. Bayrakçeken et al.²⁵ recientemente han depositado nanopartículas bimetálicas Pd-Pt sobre carbón activo con tamaños entre 1 – 10 nm distribuidas uniformemente sobre el soporte con posibilidad de aplicación como electrocatalizadores en células de combustible.

5.2. REACTOR DE ALTA PRESIÓN

La síntesis de materiales compuestos Pd/SiO₂ – SBA-15 se ha llevado a cabo en modo estático utilizando un reactor de alta presión de acero inoxidable 316 SS con un volumen aproximado de 60 cm³. El reactor de alta presión posee un cierre metal – metal y permite alcanzar la temperatura de 673 K y 40.0 MPa. En la figura 5.1 se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado.

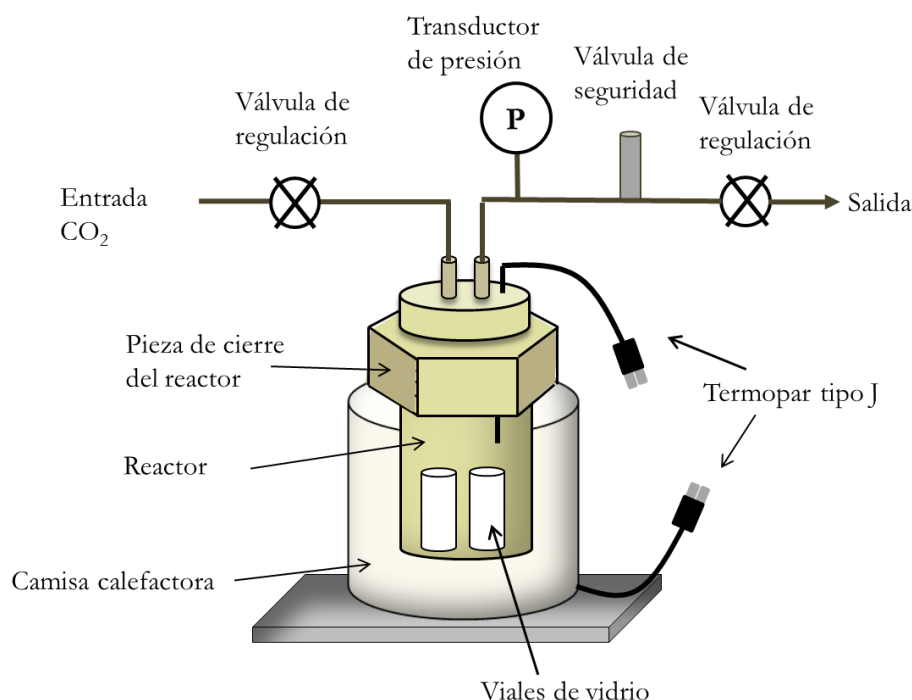


Figura 5.1. Reactor de alta presión utilizado en la síntesis de los materiales compuestos Pd/SiO₂ – SBA-15.

El reactor consta de una camisa calefactora de aluminio conectada a dos controladores de temperatura PDI (Omega) con dos termopares de tipo J. Uno de los termopares mide la temperatura en el interior del reactor y está conectado a uno de los controladores de

temperatura para conocer en todo momento la temperatura en el interior. El otro termopar mide la temperatura de la camisa calefactora y controla la temperatura en el exterior del reactor. La presión se mide en el interior del reactor y se controla mediante un transductor de presión Gems. Además, el dispositivo experimental se ha utilizado con una válvula de alivio Swagelok que permite alcanzar temperaturas de hasta 573 K y presiones de hasta 30.0 MPa.

En el esquema de la figura 5.1 se muestran los viales de vidrio utilizados para introducir en el reactor el soporte de sílice SBA-15 en uno de ellos y en el otro el precursor metálico Pd(hfac)₂. En la mayoría de los casos el precursor metálico es colocado fuera del vial separado del soporte para su mejor disolución en scCO₂.

Las bombas que impulsan el CO₂ al interior del reactor son bombas de pistón de alta presión marca ISCO modelo 260D. Tienen capacidad de 266 cm³ y están provistas de unas camisas externas de refrigeración conectadas a un baño termostático PolyScience modelo 9101. Este sistema de termostatización permite mantener y controlar la temperatura de trabajo. Estas bombas pueden trabajar en modo caudal o presión constante.

5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados tanto para la deposición de Pd como para el posterior test catalítico se detallan a continuación: soporte SiO₂ – SBA-15 muestra S – 5 sintetizada según el procedimiento descrito en el capítulo 4 apartado 4.5.1 (ver la tabla 4.1 y 4.2 donde se recogen las características principales de este soporte y el anexo II donde se recogen los análisis realizados a esta muestra), hexafluoroacetilacetato de Pd (II) (Pd(hfac)₂), 4-nitrofenol (98 % de pureza) y borohidruro sódico (NaBH₄, > 96 % de pureza) que fueron proporcionados por Sigma-Aldrich y se utilizaron tal y como se recibieron. CO₂ (pureza > 99,99 %), H₂ (pureza > 99,999 %) y “forming gas” (5 % H₂/N₂, 95 %; pureza > 99,99 %) han sido facilitados por Air Liquide.

5.3.1. Preparación de los materiales Pd/ SiO₂ – SBA-15

Para preparar los catalizadores de Pd/SiO₂ – SBA-15, se colocan en el interior del reactor de alta presión descrito en el apartado 5.2, aproximadamente 100 mg de soporte SiO₂ – SBA-15 (muestra S – 5) y 100 mg de precursor organometálico Pd(hfac)₂. La cantidad de precursor metálico colocada en el reactor viene determinada por la isoterma de adsorción estudiada en el capítulo 4 y corresponde para este ejemplo concreto con una concentración de Pd(hfac)₂ en la fase fluida aproximadamente de 2.0 mol de Pd(hfac)₂/m³ de scCO₂. Se

calienta el reactor hasta la temperatura de trabajo 313 K y se impulsa isotérmicamente la cantidad correspondiente de scCO_2 al interior del reactor mediante una bomba de pistón ISCO 260D que trabaja a presión constante. Cuando la presión en el interior del reactor alcanza la presión de trabajo 8.5 MPa, se detiene el impulso de CO_2 desde la bomba al interior del reactor.

La impregnación del precursor organometálico $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre el soporte $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ se lleva a cabo a 313 K y 8.5 MPa. A estas condiciones y como se ha descrito anteriormente en el capítulo 3 de esta tesis, el $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ está totalmente disuelto siendo su solubilidad mayor de 3.60 % en masa en scCO_2 . Los experimentos de impregnación se llevan a cabo durante 3, 8 y 16 horas. Tras el tiempo de impregnación, el material impregnado es reducido mediante dos métodos distintos esquematizados en la figura 5.2.

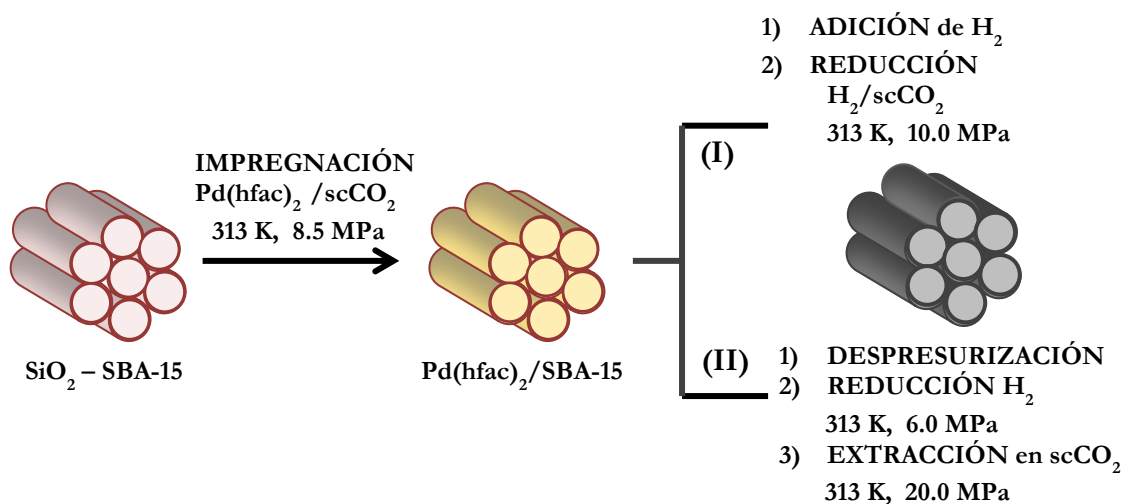


Figura 5.2. Esquema de síntesis de los materiales de $\text{Pd}/\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$.

El primer método de reducción (I) consiste en adicionar a la mezcla de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ en CO_2 un exceso de H_2 (respecto al precursor metálico) mediante una celda auxiliar de aproximadamente 30 cm^3 construida a partir de un tubo Swagelok $\frac{3}{4}$ " de diámetro y 120 mm de longitud. Esta celda auxiliar se llena con 1.5 MPa de H_2 puro. La adición de H_2 al reactor se realiza por arrastre del H_2 con CO_2 conectando la celda auxiliar al reactor hasta alcanzar una presión final de 10.0 MPa. La reducción del material impregnado fue completa en 3 h, y la despresurización se lleva a cabo lentamente a través de una válvula de aguja durante 1 h. Con este método de reducción se obtiene un material de color grisáceo.

El segundo método de reducción (II), se realiza de forma independiente a la impregnación. Después de la adsorción del precursor de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre el soporte de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$, el reactor se despresuriza a través de una válvula de aguja durante 1 h lentamente y a

continuación, el reactor fue cargado con H₂ puro a 6.0 MPa. La reducción se lleva a cabo a 313 K durante 3 h. Después de la etapa de reducción en H₂ puro a alta presión, se despresuriza el reactor y el material obtenido se extrae en continuo con scCO₂ puro a 313 K y 20.0 MPa a 2.0 cm³/min para eliminar los subproductos de la reacción (ligando hidrogenado). El volumen total de CO₂ consumido en la extracción a estas condiciones fue de 120 cm³. En algunos casos, a efectos de comparación, una porción del material impregnado se descompuso en aire a 773 K durante 3 h y posterior reducción en corriente de N₂/H₂ a 573 K durante 16 horas a presión atmosférica. La rampa de calentamiento utilizada en ambos casos fue 1 K/min. Después de la reacción se obtuvo un material de color gris. La homogeneidad del material y la intensidad del color dependen del tiempo de impregnación y del método de reducción.

5.4. RESULTADOS Y DISCUSION

5.4.1. Caracterización de los materiales Pd/SiO₂ – SBA-15

Después de la impregnación del precursor de Pd en el soporte mesoporoso a 313 K y 8.5 MPa, la descomposición del precursor de Pd se llevó a cabo siguiendo dos procedimientos diferentes: la reducción en la mezcla de H₂/CO₂ a 313 K y 10.0 MPa y la reducción en H₂ puro a 313 K y 6.0 MPa (Figura 5.2). Los materiales compuestos Pd/SiO₂ – SBA-15 se caracterizan de forma similar a los soportes de SiO₂ – SBA-15.

En el primer tipo de experimentos, el soporte mesoporoso de SiO₂ – SBA-15 se impregna con Pd(hfac)₂ en scCO₂ durante 3 y 8 horas antes de la adición de H₂ a la mezcla supercrítica. Una vez añadido el H₂ puro se lleva a cabo la reducción del material impregnado en la mezcla H₂/scCO₂. El material obtenido mediante este procedimiento es un material no muy homogéneo, de color gris oscuro y partículas negras claramente diferenciadas a simple vista. Además, la muestra presenta una coloración grisácea más oscura en la parte superior del soporte y una coloración grisácea más ligera en la parte inferior del vial que contiene el soporte lo que indicaría la falta de homogeneidad.

En la figura 5.3 se muestran los XRD de las muestras impregnadas 3 y 8 horas y reducidas por este primer método. Ambos difractogramas muestran un banda ancha con máximo en torno a 20° de 2θ debida a la SiO₂ amorfa del soporte y dos picos más estrechos y de más baja intensidad a valores de 40.1° y 46.7° de 2θ, que confirman la presencia de Pd metálico en ambas muestras (JPDS 01-089-4897).

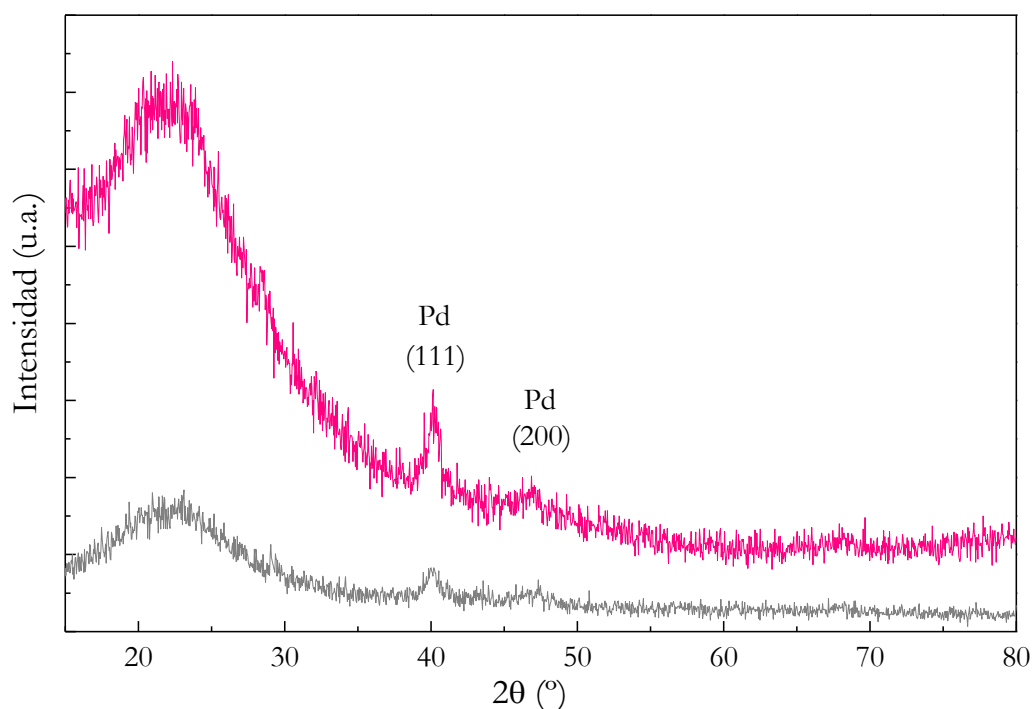


Figura 5.3. XRD de las muestras de Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnadas a 3 (—) y 8 (—) horas a 313 K y 8.5 MPa y reducidas en H₂/scCO₂ a 313 K y 10.0 MPa.

La diferente intensidad del pico principal de Pd (111) facilita una apreciación cualitativa de la cantidad de Pd depositado e indica que la cantidad de Pd impregnado en estas condiciones aumenta con el tiempo de impregnación. Esto se demostró mediante análisis TGA en las muestras impregnadas de manera que la cantidad de precursor Pd(hfac)₂ adsorbido en la muestra impregnada durante 8 horas es mayor que en muestras impregnadas 3 horas sin que en ningún caso se de la descomposición del precursor durante la impregnación. El análisis de la anchura del pico (111) de Pd a 40.1° a media altura mediante la ecuación de Scherrer proporciona el tamaño medio de los cristales de Pd depositados en el interior de los poros que es de 9.4 nm. Este valor es ligeramente más grande que el tamaño de poro determinado a partir de la rama de adsorción de la isoterma.

Estas muestras se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión y se realizaron al mismo tiempo análisis por EDX de las zonas analizadas. Las imágenes y análisis EDX de las muestras reducidas en mezcla de H₂/CO₂ se muestran en la figura 5.4 para la muestra impregnada 3 horas y en la figura 5.5 para la muestra impregnada 8 horas.

En ambos casos, se observa que la estructura hexagonal ordenada de mesoporos del soporte se conserva con la deposición de Pd. Las imágenes 5.4.a, b y d muestran una vista frontal del canal hexagonal, mientras que la figura 5.4.c muestra una vista lateral. Como era

de esperar según lo observado tras la impregnación y reducción de las muestras a simple vista con la diferencia en la coloración, los materiales sintetizados no son homogéneos, sino que aparecen regiones que carecen prácticamente en su totalidad de partículas de Pd como es el caso de la figura 5.4.c, y otras regiones con gran acumulación de partículas de Pd (figura 5.4.b).

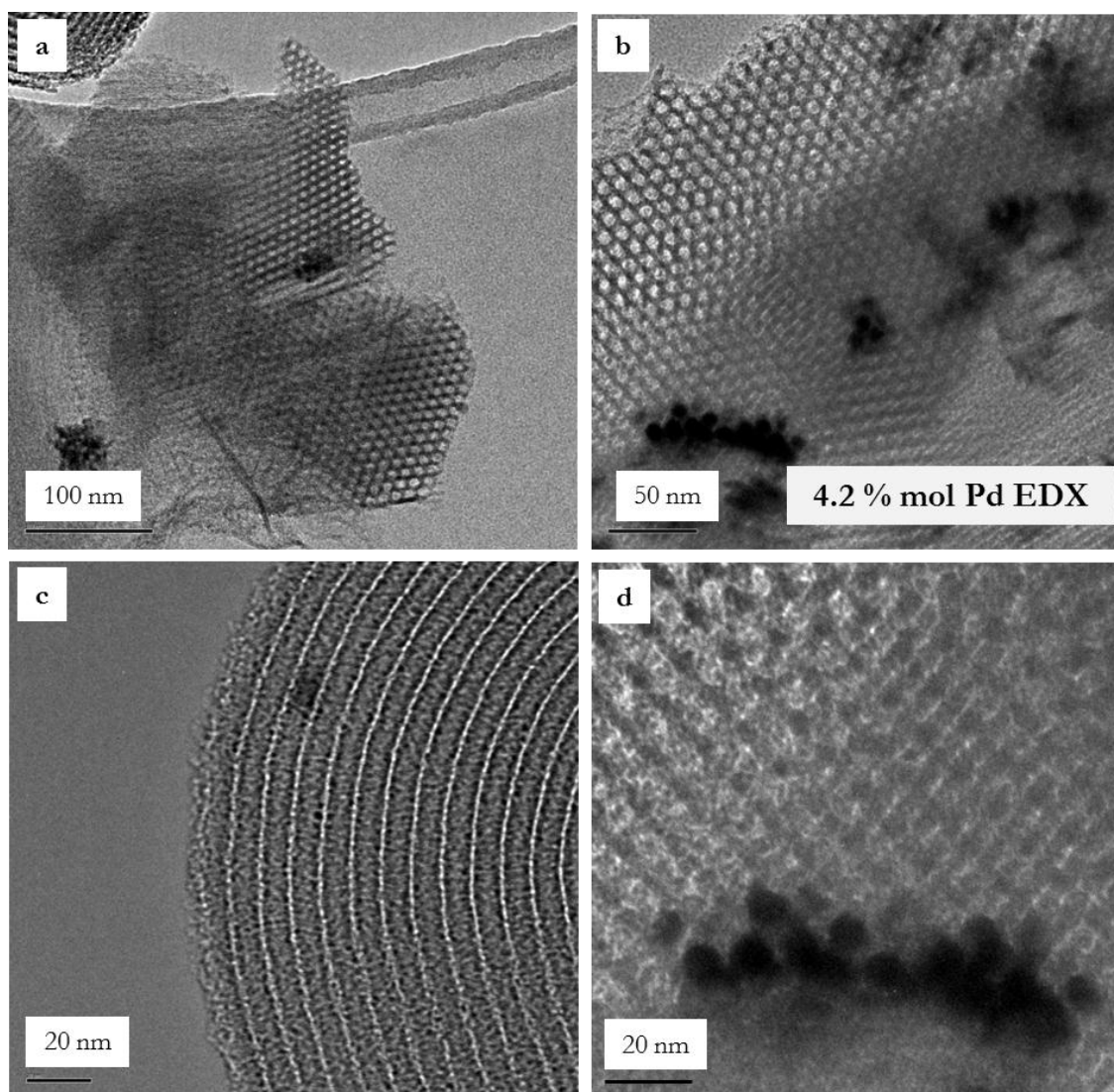


Figura 5.4. Imágenes TEM de muestras de Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnadas 3 horas a 313 K y 8.5 MPa y reducidas en H₂/scCO₂ a 313 K y 10.0 MPa durante 3 h.

En algunas zonas de estas imágenes de TEM se observa que las partículas de Pd están en el interior de los mesoporos como se ve en la figura 5.4.d que corresponde con una ampliación de la imagen 5.4.b y las partículas de Pd conservan la forma que les ha proporcionado el canal mesoporoso durante la deposición. En esta zona se realizó un análisis EDX y se demostró la presencia de Pd con una cantidad de 4.2 % en mol. A la vista de estas imágenes, y en un esfuerzo por mejorar la dispersión del metal y la homogeneidad del

material, se llevaron a cabo nuevos experimentos de impregnación aumentando el tiempo de impregnación a 8 horas en un caso y la temperatura de reducción a 353 K y 15.0 MPa en otro caso.

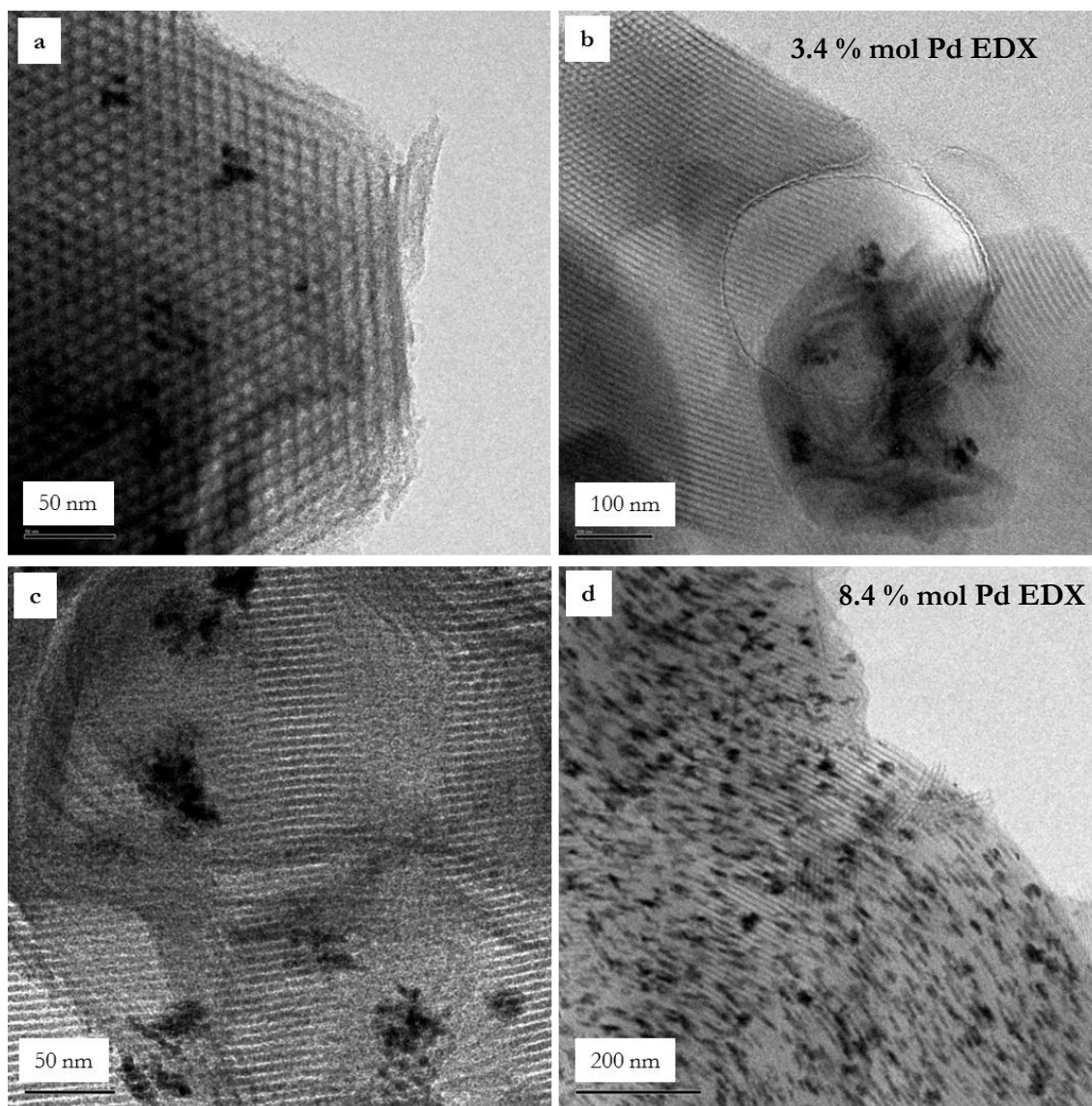


Figura 5.5. Imágenes TEM de muestras de Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnadas 8 horas a 313 K y 8.5 MPa y reducidas en H₂/scCO₂ a 313 K y 10.0 MPa durante 3 h (a – c) y a 353 K y 15.0 MPa durante 3 h (d).

Los materiales obtenidos se muestran en la figura 5.5. En ambos casos, el material obtenido no es aun homogéneo y, como en los experimentos anteriores, se observa una degradación del color de la parte superior a la parte inferior de la muestra en el vial tras sacarlo del reactor. Se analizaron cada una de las partes de la muestra de forma independiente para comprobar lo observado a simple vista. El análisis EDX en las imágenes de TEM de un trozo de muestra tomada de la parte inferior del vial dio un contenido de Pd por EDX de

hasta 3.4 % en mol de Pd para la muestra impregnada durante 8 horas y reducida a 313 K y 10.0 MPa (figura 5.5.a – c) y hasta un 8.4 % en mol de Pd para la muestra impregnada durante 8 horas y reducida a 353 K y 15.0 MPa (figura 5.5.d). A la temperatura de reducción más alta la cantidad de Pd depositado, de forma local, es mayor. Sin embargo a la vista de estos resultados se concluye que en las condiciones ensayadas, la reducción en mezcla H₂/scCO₂ no produce la distribución uniforme de Pd sobre el soporte.

La reducción de Pd(hfac)₂ es autocatalítica y, en las condiciones de reacción, el Pd(hfac)₂ adsorbido sobre la superficie del soporte puede redisolverse en la fase fluida de la mezcla H₂/scCO₂ y migrar a las regiones donde la reacción ya ha comenzado, dando lugar a la formación de agregados de partículas metálicas y con ello distribuciones no uniformes del Pd sobre el soporte.

Para mejorar la dispersión del metal sobre el soporte se llevaron a cabo experimentos siguiendo el segundo procedimiento de reducción (II) (figura 5.2) en el cual después de la impregnación, se despresuriza el reactor y las muestras impregnadas son reducidas a 313 K y 6.0 MPa en H₂ puro durante 3 h. Posteriormente, las muestras se extrajeron en scCO₂ a 333 K y 20.0 MPa.

Al contrario que los experimentos anteriores, se obtienen materiales de color gris oscuro muy homogéneo y no se observa el gradiente de color de más oscuro a más claro que se encontró en las muestras que fueron reducidas en mezcla H₂/scCO₂.

En la tabla 5.1 se recogen las características principales de las muestras impregnadas a diferentes tiempos y reducidas según el procedimiento (II) descrito en el apartado 5.3.1, junto con las características del soporte que se ha utilizado para depositar Pd (muestra S – 5). El contenido de Pd en las muestras impregnadas fue determinado por análisis TGA como se ha descrito de forma detallada en el capítulo 4, apartado 4.5.2. Tras la reducción el contenido de Pd se analizó mediante ICP – OES. Otras características de estas muestras como el área superficial y el tamaño de poro, que servirán para discutir de forma detallada más adelante las diferencias encontradas entre las muestras de Pd/SiO₂ – SBA-15 sintetizadas, se recogen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Propiedades del soporte de SiO₂ – SBA-15 (muestra S - 5) y los materiales compuestos Pd/SiO₂ – SBA-15 obtenidos.

Muestra	% mol Pd TGA	% mol Pd ICP - OES	w_{Pd} ICP - OES	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{BET}^*	V_{ads} $\text{P/P}_0 = 0.98$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	V_{mesop} $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	V_{microp} $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Tamaño poro* nm
Soporte SiO ₂ – SBA-15 S – 5	0	0	0	695	1	586 (0.921)	0.780	0.107	8.1
Imp – 1 (posterior reducción en H ₂)	1.6	1.1	0.020	538	0.78	482 (0.757)	0.700	0.048	7.7
Imp – 2 (posterior reducción en H ₂)	3.6	2.8	0.048	579	0.91	512 (0.804)	0.727	0.063	7.8
Imp – 3 (posterior reducción en H ₂)	3.0	1.4	0.025	567	0.87	518 (0.814)	0.750	0.052	7.6
Imp – 4 (calcinada en O ₂ y posterior reducción en H ₂ /N ₂)	3.0	0.45	0.008	677	1	567 (0.890)	0.780	0.107	7.9

* Obtenido de la distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción de la isoterma.

Para confirmar la presencia de Pd depositado en la sílice SBA-15 se analizaron las muestras mediante rayos X. En la figura 5.6 se muestran los difractogramas XRD de los materiales compuestos de Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnadas durante 3, 8 y 16 horas (véase tabla 4.3). Se confirma la presencia de Pd (PDS 01-089-4897). Un análisis de la intensidad de las reflexiones debidas al Pd indica una dependencia entre la cantidad de Pd depositado y el tiempo de impregnación. Al aumentar el tiempo de impregnación de 3 a 8 horas aumenta la intensidad de los picos, es decir la cantidad de Pd depositado es mayor. Sin embargo, cuando el tiempo de impregnación alcanza las 16 horas se observa una disminución en la intensidad de las reflexiones debidas al metal. Esta disminución en la intensidad del pico de Pd parece estar relacionada con la descomposición parcial del precursor durante la impregnación detallada anteriormente en el capítulo 4. El contenido de Pd de los materiales sintetizados por reducción en H₂ puro se midió por ICP-OES y los valores obtenidos varían desde 1.1 hasta 2.8 % en mol de Pd y se recogen en la tabla 5.1.

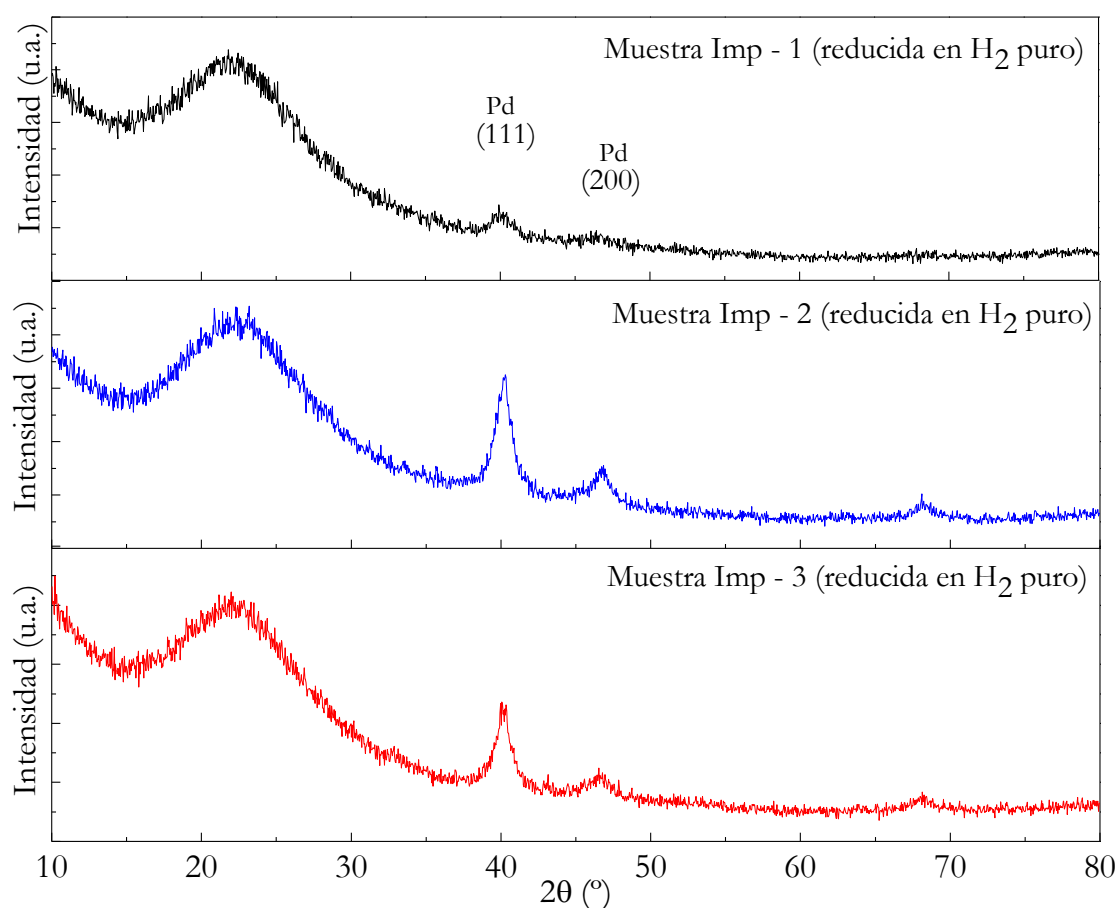


Figura 5.6. XRD de las muestras de Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnadas a 3, 8 y 16 horas a 313 K y 8.5 MPa y reducidas en H₂ puro a 313 K y 6.0 MPa.

Con los valores de porcentajes de Pd en mol y masa recogidos en la tabla 5.1, una vez más, se confirma el aumento de la cantidad de Pd depositado con el aumento en el tiempo de impregnación de 3 a 8 horas, cantidad que disminuye cuando el tiempo de impregnación se incrementa aún más hasta 16 horas. Los porcentajes de Pd obtenidos mediante ICP-OES son ligeramente inferiores a los porcentajes determinadas por análisis TGA de las muestras impregnadas antes de la reducción y parecen indicar que la reducción no es completa a 313 K y 6.0 MPa en un tiempo de 3 horas. Sin embargo, los restos de ligando hidrogenado y precursor que no haya reaccionado durante la reducción se eliminan de la superficie del material compuesto durante la extracción supercrítica.

Igual que en las muestras caracterizadas anteriormente, para estos tres casos se aplicó la ecuación de Scherrer para estimar el tamaño medio de los cristales de Pd a partir de la anchura a media altura del pico correspondiente al plano (111) de Pd cuyo valor de 2θ es 40.1° . Los valores calculados a partir de la ecuación de Scherrer se encuentran entre 6.0 y 7.9 nm. Estos valores del tamaño del cristal están en el intervalo del tamaño de poro determinado a partir de la isoterma de adsorción – desorción de N_2 del soporte de SiO_2 – SBA-15, lo que indica que el crecimiento de los cristales se ve limitado por el tamaño del poro del soporte.

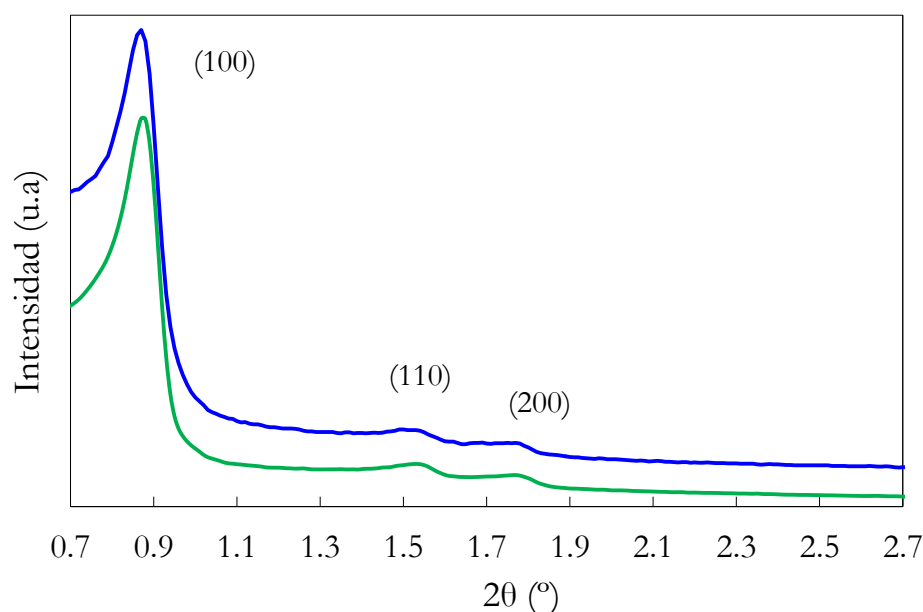


Figura 5.7 Difractogramas de ángulo bajo para (—) Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnada 8 horas a 313 K y 8.5 MPa y reducida en H₂ puro a 313 K y 6.0 MPa; (—) SiO₂ – SBA-15 (muestra S – 5).

Por otro lado, el tamaño de los cristales parece aumentar ligeramente con el tiempo de impregnación. Esto se explica más adelante.

También se realizaron análisis de rayos X de ángulo bajo de las muestras impregnadas a 3, 8 y 16 horas y reducidas en H₂ puro. En la figura 5.7 se compara el difractograma de ángulo bajo de la muestra de Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnada durante 8 horas con el difractograma del soporte antes de la impregnación (muestra 5). Al contrario que otros ejemplos de deposición de metales en el interior de los canales mesoporosos de SBA-15 para formar nanohilos del metal,²⁶ las posiciones de los picos no cambian con la incorporación de Pd y no se produce un aumento en la distancia de centro de poro a centro de poro en el material compuesto Pd/SiO₂ – SBA-15. Este mismo análisis se puede realizar con las muestras obtenidas en la impregnación a 3 y 16 horas.

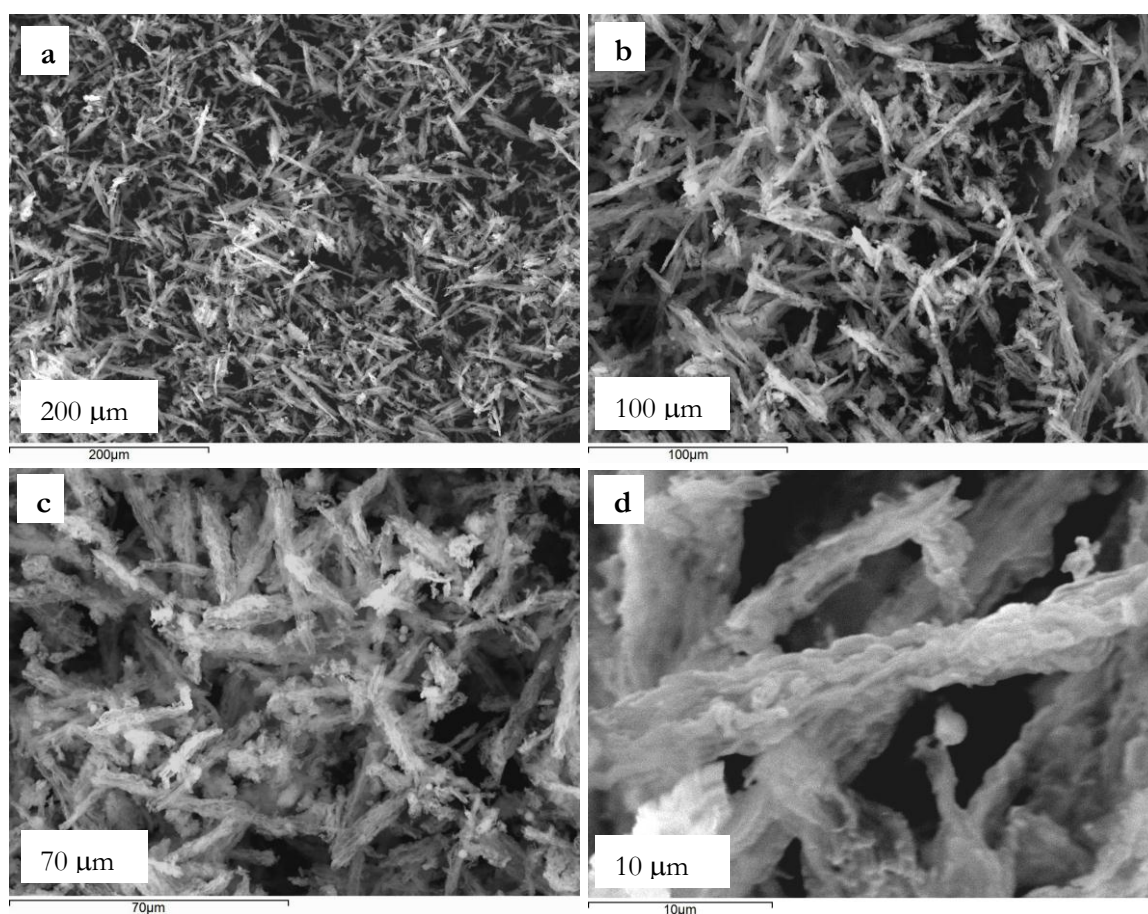


Figura 5.8. Imágenes SEM del soporte SiO₂ – SBA-15, muestra S – 5 (a y b), y del material Pd/SiO₂ – SBA-15 (muestra Imp – 2) sintetizado por impregnación a 313 K y 8.5 MPa en scCO₂ y reducido en H₂ puro a 313 K y 6.0 MPa (c y d).

La caracterización mediante microscopía SEM del material impregnado durante 8 horas y reducido en H₂ puro (muestra Imp – 2) que se muestran en la figura 5.8 en las imágenes c y d, muestra una ligera disminución del tamaño de las fibras macroscópicas después del tratamiento en scCO₂ durante la deposición del metal, comparándolo con las

imágenes SEM del soporte original (muestra S – 5) figura 5.8.a y b. Este cambio sin embargo no parece significativo.

La figura 5.9 muestra imágenes TEM de los materiales compuestos Pd/SiO₂ – SBA-15 obtenidos por reducción del precursor metálico Pd(hfac)₂ impregnado 3 y 8 horas en H₂ puro (muestras Imp – 1 e Imp – 2, respectivamente). En cada una de estas imágenes aparece la cantidad de Pd en porcentaje en mol obtenido por análisis EDX que se realizó sobre las zonas indicadas en las figuras. Esto confirma, una vez más, la presencia de Pd en las muestras. En esta figura se observan tanto vistas frontales como longitudinales a través de la red hexagonal del soporte y se ve claramente como las partículas de Pd se encuentran en el interior de los canales de la estructura adoptando el tamaño limitado por las dimensiones de dichos canales. En todos los casos, las partículas de Pd aparecen uniformemente distribuidas dentro de los materiales porosos. El tamaño de las partículas en dos dimensiones se ve limitada por el tamaño de poro del material, pero las partículas cambian de tener forma esférica en las muestras impregnadas 3 horas (figura 5.9.a – c) a partículas más alargadas con el aumento en el tiempo de impregnación como se puede ver en la figura 5.9.d. Las partículas esféricas de Pd introducidas en el interior de los mesoporos de SiO₂ – SBA-15 poseen un diámetro de 8 nm o menos en la muestra impregnado durante 3 horas, mientras que la figura 6.9.d muestra partículas de Pd algo más alargadas o lo que podría considerarse pequeños nanohilos con diámetro de 8 nm y longitudes de entre 30 a 40 nm en las muestras impregnadas 8 horas. Estos nanohilos parecen estar formados por la conexión de pequeñas partículas esféricas del metal.

En la figura 5.10 se muestran los materiales obtenidos por impregnación del precursor de Pd durante 16 horas y posterior reducción del material impregnado durante 3 horas en H₂ puro a alta presión. En estas imágenes se observa que al aumentar el tiempo de impregnación hasta 16 horas aparecen en el interior de los canales del soporte partículas de Pd alargadas llegando a formarse nanohilos de longitud considerable de hasta 100 nm, como se observa en la imagen de la figura 5.10.c. También se observan regiones del material donde las partículas de Pd mantiene su forma esférica como en la imagen de la figura 5.10.d. En cada una de las imágenes aparecen reflejados los porcentajes en mol de la cantidad de Pd obtenida por análisis EDX. Estos porcentajes se encuentran entre el 4.4 y el 6.6 % en mol.

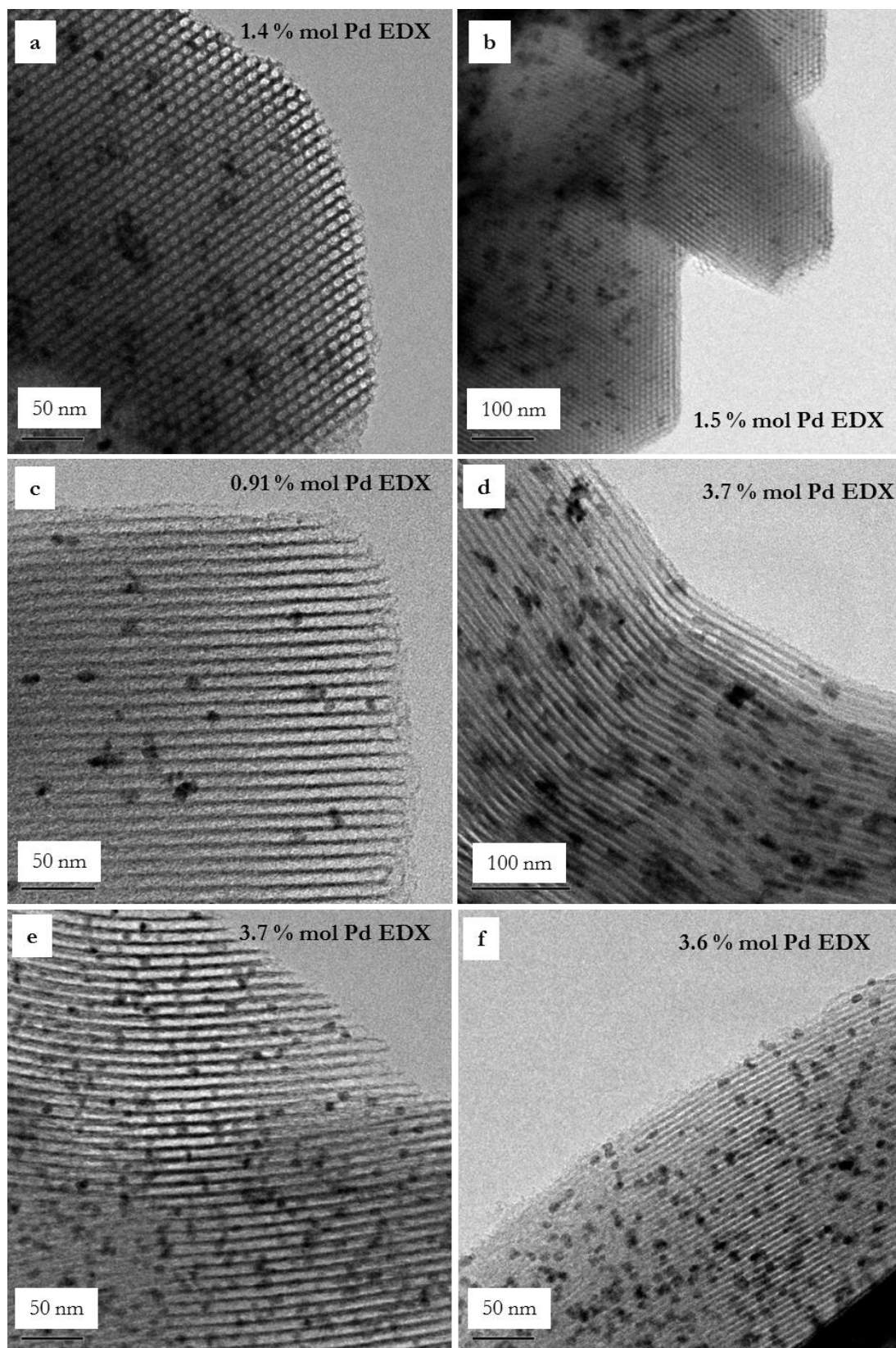


Figura 5.9. Imágenes TEM de muestras de Pd/SiO₂ – SBA-15 obtenidas por impregnación de Pd(hfac)₂ en scCO₂ a 313 K y 8.5 MPa y distintos tiempos y reducidas en H₂ puro a 313 K y 6.0 MPa durante 3 h, (a – c): impregnadas durante 3 horas y (d – f): impregnadas durante 8 horas.

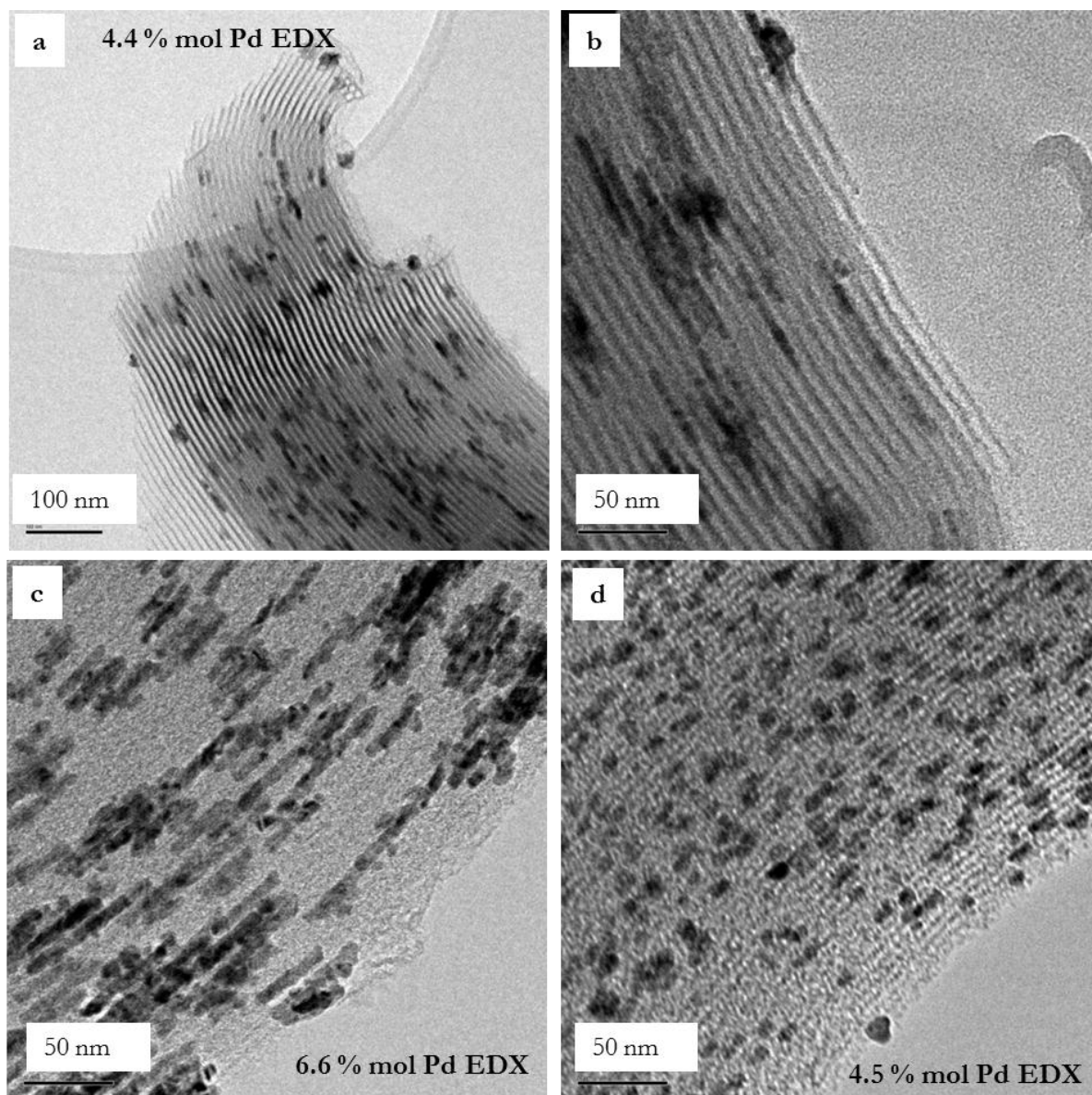


Figura 5.10. Imágenes TEM de muestras de Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnadas durante 16 horas a 313 K y 8.5 MPa y reducidas en H₂ puro a 313 K y 6.0 MPa durante 3 h, (a – c) partículas de Pd entre 30 – 100 nm; (d) partículas de Pd esféricas.

Estos porcentajes de Pd determinados por EDX en las imágenes de TEM, concuerdan bastante bien con los porcentajes de Pd en mol determinados por análisis TGA para las muestras impregnadas de 3 y 8 horas, pero son ligeramente mayores que los valores medidos por ICP-OES (ver tabla 5.1). Sin embargo, el contenido de Pd medido para la muestra impregnada durante 16 horas por ICP-OES es mucho menor que el valor medido en algunas imágenes de TEM por EDX. Estas diferencias se explican debido a que los valores obtenidos por EDX en las imágenes de TEM son mediciones locales, mientras que el análisis ICP-OES proporciona valores medios. Aun así los datos proporcionados por las medidas de ICP-OES muestran que la cantidad total de Pd incorporado en el soporte disminuye cuando

el tiempo de impregnación aumenta de 8 a 16 horas. Estos resultados sugieren que en periodos más largos de impregnación hay posiblemente una descomposición parcial del precursor como se evidencia por TGA de la muestra impregnada durante 16 h.

La presencia de algunos subproductos de reducción del precursor metálico sobre la superficie del soporte en las muestras impregnadas 16 horas puede afectar de forma adversa a la adsorción del precursor durante la impregnación, disminuyendo la cantidad total de Pd incorporado en el soporte. Con la existencia de una cierta descomposición del precursor en scCO₂ con el tiempo, se pueden formar pequeños cúmulos de Pd durante el tiempo de impregnación y se puede producir la migración del precursor Pd(hfac)₂ dentro de la superficie del soporte llegando a formar estos núcleos de agregados de Pd en algunas regiones del material, dando lugar a un material menos homogéneo.

Por otro lado, con fines comparativos una porción del material impregnado durante 16 horas se descompuso por calcinación en aire a 773 K y posteriormente el material obtenido PdO/SiO₂ – SBA-15 se redujo en mezcla H₂/N₂ (5 % de H₂ y 95 % de N₂) a 573 K a presión atmosférica durante 16 horas (muestra Imp – 4). En estas condiciones se comprobó que el precursor Pd(hfac)₂ sublimaba parcialmente durante la descomposición en aire y la mayoría de precursor de Pd se perdía durante el tratamiento térmico. Este hecho se explica detalladamente en el análisis TGA de la figura 4.22 en el capítulo 4, apartado 4.3.1.

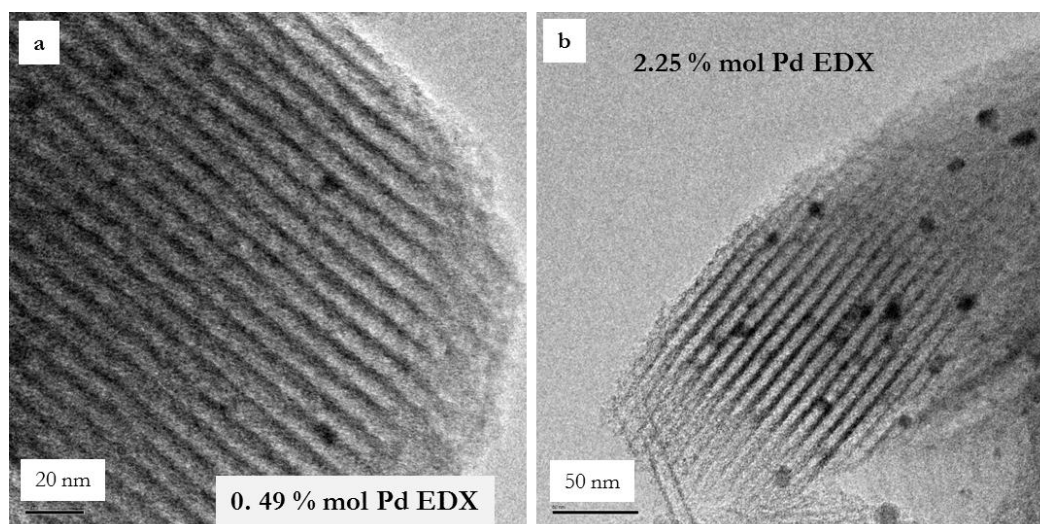


Figura 5.11. Imágenes TEM de la muestra de Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnada durante 16 horas a 313 K y 8.5 MPa y tratada térmicamente en aire a 773 K y posteriormente reducida en H₂/N₂ a 573 K a presión atmosférica durante 16 h (muestra Imp – 4); (a y b) partículas de Pd esféricas de 7 nm.

Por otro lado, debido a que la sublimación es casi completa en la superficie exterior del material, no existe exceso de Pd sobre la superficie.

En la figura 5.11 se muestran las imágenes de TEM de este material (muestra Imp – 4). Se observan las partículas de Pd en el interior de los canales del soporte. Partículas de forma esférica y en menor cantidad repartidas por la matriz del soporte debido a la sublimación parcial del precursor. El porcentaje de Pd en mol por EDX obtenido que se observa en las imágenes 5.11.a y b es de hasta 2.25 % en mol de Pd. Un porcentaje mucho mayor que el obtenido por ICP – OES recogido en la tabla 5.1 debido a que la medición por EDX es local en la imagen TEM.

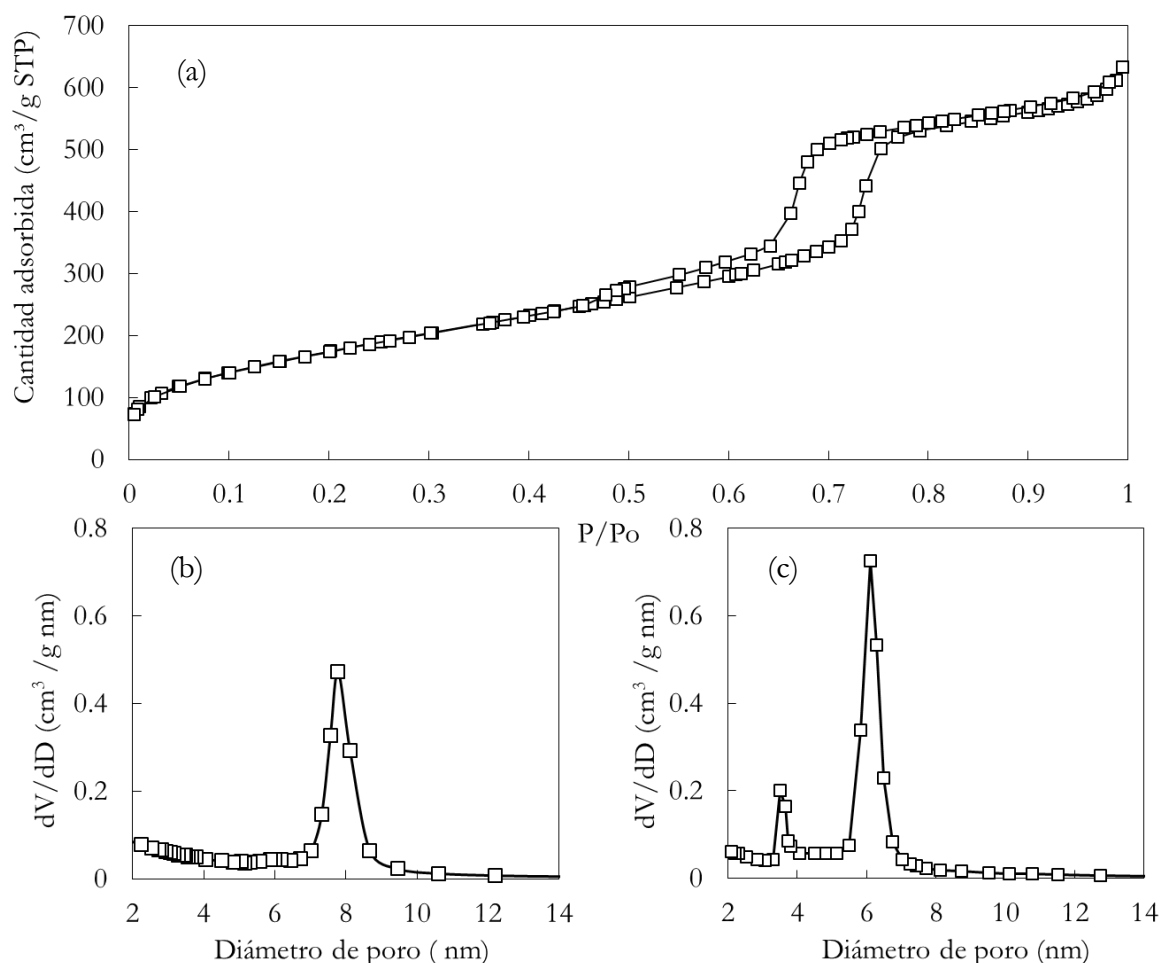


Figura 5.12. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ de la muestra Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnada 3 h a 313 K y 8.5 MPa y reducida en H₂ puro a 313 K y 6.0 MPa (a); distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción (b) y desorción (c).

Las muestras de Pd/SiO₂ – SBA-15 sintetizadas mediante el procedimiento de reducción (II) (figura 5.2) se analizaron mediante adsorción – desorción de N₂. En la tabla 5.1 se recogen los datos de área superficial BET (S_{BET}), el área superficial BET reducida (S^*) definida como:

$$S^* = \frac{S_{BET}(Pd / SiO_2 - SBA-15)}{(1 - w_{Pd})S_{BET}(SiO_2 - SBA-15)} \quad (5.1)$$

siendo w_{Pd} la fracción en peso de Pd en la muestra, el volumen total de poro (V_p) a una presión relativa 0.995 y el tamaño de poro obtenido a partir de la rama de adsorción del isoterma. Las isotermas de adsorción – desorción y las distribuciones de tamaño de poro obtenidas tanto de la rama de adsorción como de la rama de desorción de las diferentes muestras impregnadas a 3, 8 y 16 horas se muestran a continuación en las figuras 5.12, 5.13 y 5.14 respectivamente.

Se pueden comparar las isotermas de adsorción – desorción de N₂ de la sílice SBA-15 (véase figura en el anexo II) y los materiales sintetizados Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnados con Pd(hfac)₂ en scCO₂ durante 3, 8 y 16 horas y reducidos en H₂ puro. Después de la deposición de Pd la forma de la isoterma de adsorción no cambia aunque para las isotermas de las muestras impregnadas 8 y 16 horas hay una disminución en la cantidad de gas adsorbido y por tanto la isoterma en ambas muestras de material compuesto se desplazan hacia valores menores. En consecuencia el área S_{BET} disminuye desde 695 a 513 m²/g para la muestra impregnada 8 horas y hasta 585 m²/g para la muestra impregnada 16 horas. Para la muestra impregnada 3 horas esta disminución de gas adsorbido no se aprecia de forma tan significativa y por tanto el área S_{BET} sufre una disminución menos pronunciada, disminuyendo hasta 651 m²/g. Por otro lado el tamaño de los poros de todas las muestras del material compuesto no varía mucho.

El máximo en la distribución de tamaño de poro obtenido a partir de la rama de la isoterma de adsorción se desplaza desde 8.1 nm del soporte original hasta 7.7, 7.8 y 7.6 nm para las muestras impregnadas durante 3, 8 y 16 horas, respectivamente, mientras que el máximo en el tamaño de poro obtenido a partir de la rama de desorción permanece casi constante en 6.2 y 6.3 nm. Estos datos sugieren que puede existir un ligero revestimiento de la superficie interior de los poros debido al proceso de deposición.

Por otro lado, se estimó el volumen de microporo mediante el método t-plot observándose que el volumen de microporo del soporte original (muestra S – 5) se reduce de 0.127 a 0.030, 0.074 y 0.091 cm³/g para las muestras impregnadas durante 3, 8 y 16 horas, respectivamente.

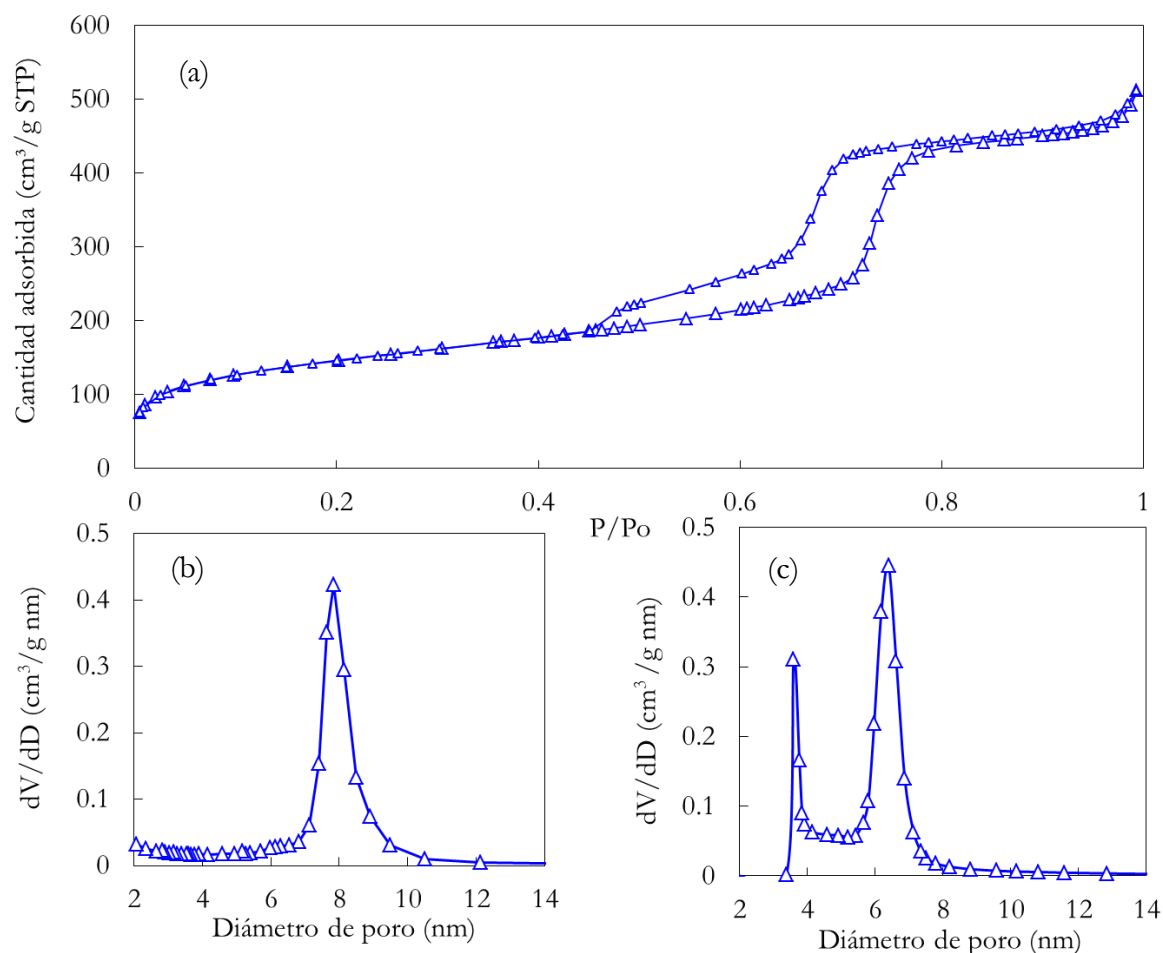


Figura 5.13. Isotermas de adsorción – desorción de N_2 de la muestra Pd/SiO_2 – SBA-15 impregnada durante 8 h a 313 K y 8.5 MPa y reducida en H_2 puro a 313 K y 6.0 MPa (a); distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción (b) y desorción (c).

Una de las principales diferencias encontradas entre la muestra con y sin Pd es la aparición de un pico adicional en la distribución del tamaño de poro estimada a partir de la rama de desorción de las isotermas de los materiales compuestos Pd/SiO_2 – SBA-15. Este nuevo pico aparece en las tres muestras impregnadas a diferentes tiempos con un máximo en 3.6 nm. Este pico está asociado a la aparición de una segunda etapa durante el proceso de desorción del gas.

Esta segunda etapa de desorción se puede atribuir a las nanopartículas de Pd dentro de los mesoporos que forman una especie de tapones haciendo que algunas partes de los canales del soporte se estrechen creando “cuellos de botella”. Este efecto se encuentra explicado en la bibliografía en las isotermas de adsorción – desorción de moldes de sílice hexagonal parcialmente taponadas (*Plugged Hexagonal Templated Silica*, PHTS).¹⁷ El máximo en 3.6 nm es independiente del diámetro del “cuello de botella” y sólo depende del gas adsorbido, siendo

este valor característico para el caso del N₂. Estos datos indican que la presencia de Pd provoca un estrechamiento al menos en parte de los mesoporos del soporte de sílice SBA-15 en todas las muestras.

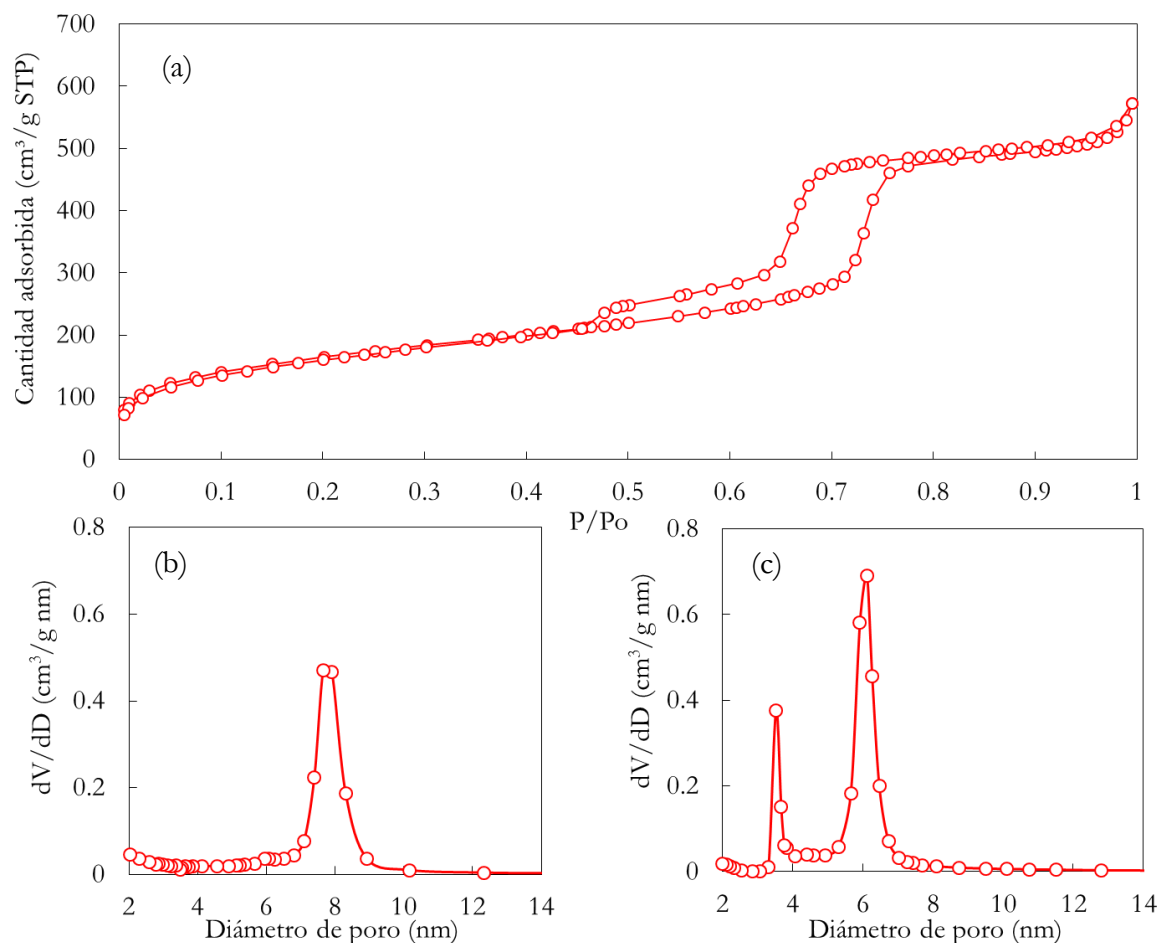


Figura 5.14. Isotermas de adsorción – desorción de N₂ de la muestra Pd/SiO₂ – SBA-15 impregnada durante 16 h a 313 K y 8.5 MPa y reducida en H₂ puro a 313 K y 6.0 MPa (a); distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción (b) y desorción (c).

Por otro lado Vradman et al.²⁷ han evaluado la forma en la que un óxido metálico se introduce en el interior de un mesoporoso de SBA-15 a partir del estudio de las isotermas de adsorción – desorción de N₂. Vradman et al. proponen normalizar los parámetros de adsorción de los materiales compuestos de acuerdo con sus fracciones en masa para eliminar el efecto de la dilución y evaluar el cambio real que se produce en la superficie del material debido a la inclusión de las partículas de óxido dentro del soporte. Para ello calculan los valores de S^* de los datos de área S_{BET} de las diferentes muestras que se recogen en la tabla 5.1. Para todos los materiales impregnados y reducidos en H₂ puro, el valor de S^* es inferior a 1, lo que indica que el Pd depositado se encuentra en forma de partículas de tamaño comparable al tamaño del mesoporo y situadas al menos parcialmente, en el interior de los

poros del soporte (como se evidencia por las imágenes de TEM mostradas) bloqueando parte de los mesoporos.

Con respecto a la variación de las características de las muestras debidas a la adsorción, es decir, el área S_{BET} de las muestras con diferentes tiempos de impregnación, disminuye con la cantidad de Pd incorporada en el soporte con respecto al soporte SBA-15 original. De igual manera se observó esta disminución para V_p y S^* . Es interesante destacar que la muestra impregnada durante 3 horas (Imp – 1) tiene un volumen de poro total ligeramente mayor que el valor obtenido para el soporte de SiO_2 – SBA-15 original (muestra S – 5). Esto parece ser debido a la extracción parcial y limpieza del soporte calcinado con el tratamiento en scCO_2 . De hecho el S_{BET} y el V_p medido en una porción de soporte de sílice SBA-15 tratado en scCO_2 puro a 313 K y 20.0 MPa durante 3 horas (no extraído) son ligeramente mayores que los de el soporte SiO_2 – SBA-15 no tratado sin producirse ningún cambio aparente en el volumen de microporo.

Por otro lado, la muestra impregnada durante 16 horas y tratada en aire a 773 K seguido por tratamiento térmico en H_2/N_2 a baja presión (muestra Imp – 4) tiene una superficie mayor que la muestra impregnada 3 horas y reducida en H_2 puro (muestra Imp – 1), con $S^* = 0.98$ y casi ningún cambio en los volúmenes adsorbidos con respecto al soporte S – 5. En la muestra Imp – 1, la distribución del tamaño de poro del material compuesto también exhibe el nuevo pico atribuido al bloqueo de los poros por parte de las partículas de Pd, aunque el contenido en paladio de esta muestra es mucho menor que en las muestras anteriores.

A pesar de que el área superficial del soporte disminuye con la deposición de Pd, es importante destacar que el volumen de gas total adsorbido en todas las muestras es elevado. Esto en parte debido a que en las muestras de SiO_2 – SBA-15 los mesoporos están interconectados entre sí por pequeños mesoporos y microporos. Esta característica en combinación con la fina dispersión de las partículas de Pd a través de la matriz porosa del soporte atribuye a este tipo de materiales producidos en scCO_2 buenas propiedades catalíticas. A continuación se evalúa la actividad catalítica de los materiales Pd/ SiO_2 – SBA-15 sintetizados en scCO_2 para la reducción de 4-nitrofenol en medio líquido. Además en el capítulo 6 de esta tesis se estudia la actividad catalítica de este tipo de materiales en la hidrogenación del doble enlace de la isoforona para obtener trimetilciclohexanona (TMCH) en scCO_2 .

5.4.2. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales en medio líquido

La actividad catalítica de los estos materiales compuestos Pd/SiO₂ – SBA-15 producidos en scCO₂ se evaluó en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol con NaBH₄ en agua como modelo reacción (figura 5.15).

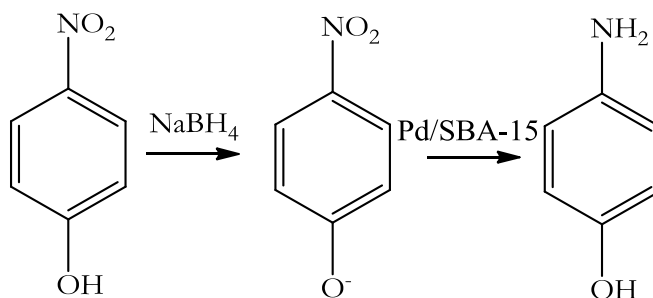


Figura 5.15. Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol con NaBH₄ utilizando Pd/SBA-15 como catalizador en medio acuoso.

La reducción de 4-nitrofenol fue seguida por espectroscopía UV-visible. La reducción se lleva a cabo en una cubeta de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico de aproximadamente 3 cm³ de volumen. Los espectros se recogieron cada 30 segundos hasta 20 minutos entre 200 y 600 nm a temperatura ambiente. Las constantes cinéticas aparentes que se obtienen a partir de la desaparición de la banda correspondiente a la descomposición del reactivo 4-nitrofenol son de primer orden. Como agente generador de H₂ se utilizó NaBH₄. El material compuesto elegido para llevar a cabo la reacción fue la muestra impregnada 3 horas con el precursor de Pd(hfac)₂ sobre SiO₂ – SBA-15 y reducida en H₂ puro durante 3 horas (muestra Imp – 1). La cantidad de Pd que contiene esta muestra es de 1.6 % en mol (TGA) y 1.1 % en mol medida por ICP – OES. Se introduce en una cubeta de cuarzo de volumen 3 cm³ la disolución acuosa de 4-nitrofenol (10⁻⁴ M) y se coloca en el espectrofotómetro UV-visible. Luego se añade un exceso de NaBH₄ a la disolución para generar el anión nitrofenolato y después se añade una pequeña cantidad del catalizador Pd/SiO₂ – SBA-15 previamente pesada.

La absorción de 4-nitrofenol en agua se produce a 313 nm y, después de la adición de NaBH₄, el pico de absorción se desplaza a 400 nm (la disolución pasa de color ligeramente amarillo a amarillo intenso) debido a la formación del anión nitrofenolato correspondiente (figura 5.16).²⁸ Sin la adición de ningún tipo de catalizador, el espectro no cambia con el tiempo. Por el contrario, cuando se adiciona una pequeña cantidad de la Pd/SiO₂ – SBA-15

(0.6 a 2 mg) a la cubeta de cuarzo se produce la reducción de 4 -nitrofenol a 4-aminofenol y el color de la solución se desvanece.

La formación de 4-aminofenol se confirma por la aparición de las bandas más intensas a 230 y 310 nm y de una banda más débil y ancha aproximadamente a 500 nm. También se llevaron a cabo experimentos con el soporte de SiO_2 – SBA-15 para comprobar que el soporte por sí solo no tiene ninguna actividad catalítica para esta reacción.

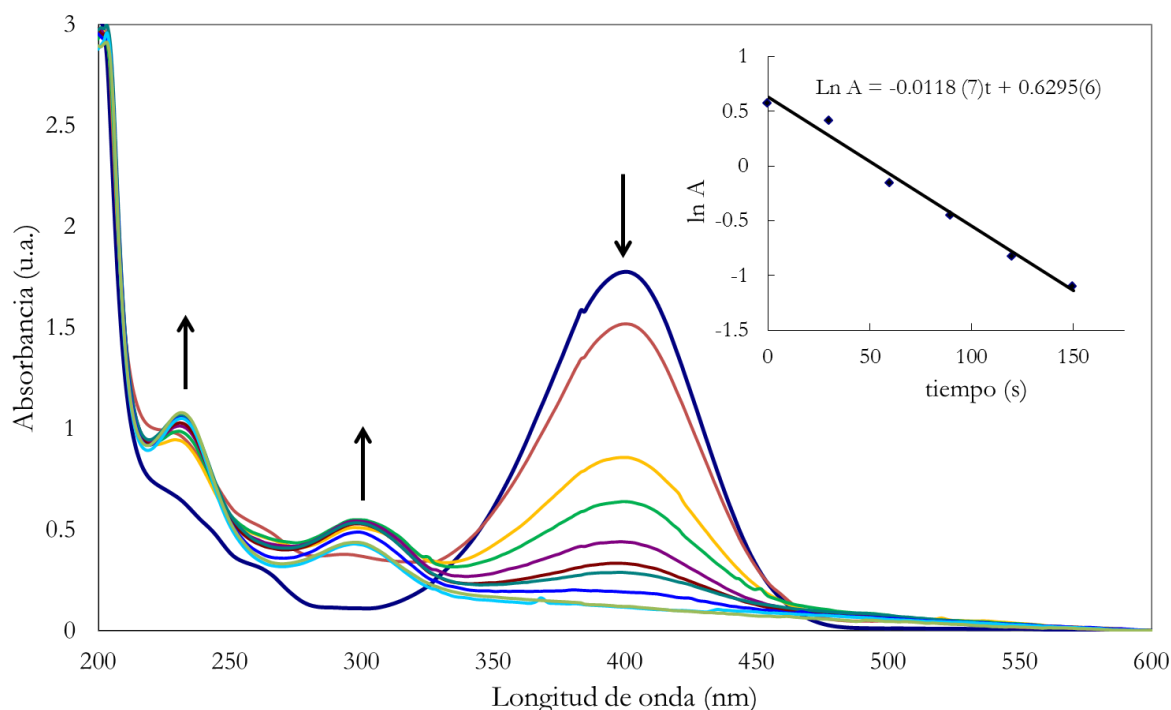


Figura 5.16. Espectros UV- visible en la reducción de 4-nitrofenol a 4- aminofenol.

La figura 5.16 muestra el cambio de los espectros UV-visible de la disolución de 4-nitrofenol con el tiempo para la adición de 1 mg de catalizador. En todo el espectro, la línea base fue corregida para producir una absorbancia cero a 600 nm. Al seguir la disminución de la banda de absorción del ion enolato a 400 nm, y suponiendo una cinética de pseudo-primero orden, se obtiene la constante de velocidad aparente (figura interior 5.16). La constante cinética obtenida a temperatura ambiente con 1 mg de catalizador Pd/SiO_2 – SBA-15 es igual a $12 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ lo que es comparable a los datos publicados en la bibliografía para otros compuestos de Pd utilizados como catalizadores en esta reacción a concentraciones similares.²⁸ Si se incrementa la cantidad de catalizador en esta reacción a 2 mg, la constante aparente aumenta hasta $24 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, lo que demuestra la actividad catalítica de los materiales sintetizados.

Posteriormente a la evaluación de la actividad catalítica de los materiales sintetizados Pd/SiO₂ – SBA-15 se observó una disminución del área S_{BET} y la pérdida de microporosidad de estos catalizadores. Galarneau et al. han estudiado la estabilidad de sílice mesoporoso SBA-15 y MCM-41 en agua. Estos autores concluyen que la microporosidad de estos materiales se ve afectada por procesos de disolución – redeposición de SiO₂ en agua.²⁹ Aumentando la temperatura de envejecimiento se puede mejorar la estabilidad de estos soportes. Con este objetivo se prepararon otros catalizadores con soportes SBA-15 sintetizados mediante un tratamiento hidrotermal como se explicó en el capítulo 4.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ritter, J. A.; Ebner, A. D. *Separation Science and Technology* **2007**, *42*, 1123-1193.
- (2) Fernandes, N. E.; Fisher, S. M.; Poshusta, J. C.; Vlachos, D. G.; Tsapatsis, M.; Watkins, J. J. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 2023-2031.
- (3) Yoda, S.; Hasegawa, A.; Suda, H.; Uchimar, Y.; Haraya, K.; Tsuji, T.; Otake, K. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 2363-2368.
- (4) Campesi, R.; Cuevas, F.; Gadiou, R.; Leroy, E.; Hirscher, M.; Vix-Guterl, C.; Latroche, M. *Carbon* **2008**, *46*, 206-214.
- (5) Hasell, T.; Wood, C. D.; Clowes, R.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 557-564.
- (6) Blackburn, J. M.; Long, D. P.; Cabanas, A.; Watkins, J. J. *Science* **2001**, *vol.293*, *no.5540*, 141-5.
- (7) Hatchett, D. W.; Josowicz, M. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 746-769.
- (8) Jiang, R. C.; Zhang, Y.; Swier, S.; Wei, X. Z.; Erkey, C.; Kunz, H. R.; Fenton, J. M. *Electrochemical and Solid State Letters* **2005**, *8*, A611-A615.
- (9) Hou, Z.; Theyssen, N.; Leitner, W. *Green Chemistry* **2007**, *9*, 127-132.
- (10) Ye, X. R.; Lin, Y. H.; Wai, C. M. *Chemical Communications* **2003**, 642-643.
- (11) Blaser, H. U.; Indolese, A.; Schnyder, A.; Steiner, H.; Studer, M. *J. Molecular Catalysis a-Chemical* **2001**, *173*, 3-18.
- (12) Wan, Y.; Zhao, D. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2821-2860.
- (13) Zhang, Y.; Erkey, C. *J. Supercritical Fluids* **2006**, *38*, 252-267.
- (14) Tenorio, M. J.; Torralvo, M. J.; Enciso, E.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R.; Cabanas, A. *J. Supercritical Fluids* **2009**, *49*, 369-376.
- (15) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. American Chemical Society* **1951**, *73*, 373-380.
- (16) Kruk, M.; Jaroniec, M. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3169-3183.
- (17) Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *104*, 26-38.
- (18) Romang, A. H.; Watkins, J. J. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 459-478.
- (19) Yang, J.; Hasell, T.; Smith, D. C.; Howdle, S. M. *J. Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8560-8570.
- (20) Lee, S. S.; Park, B. K.; Byeon, S. H.; Chang, F.; Kim, H. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5631-5633.

- (21) Lee, S. S.; Park, H. I.; Park, B. K.; Byeon, S. H. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2006**, *135*, 20-24.
- (22) Yu, K. M. K.; Steele, A. M.; Zhu, J.; Fu, Q. J.; Tsang, S. C. J. *Materials Chemistry* **2003**, *13*, 130-134.
- (23) Wakayama, H.; Fukushima, Y. J. *Chemical Engineering of Japan* **2009**, *42*, 134-138.
- (24) Morley, K. S.; Licence, P.; Marr, P. C.; Hyde, J. R.; Brown, P. D.; Mokaya, R.; Xia, Y. D.; Howdle, S. M. J. *Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1212-1217.
- (25) Bayrakceken, A.; Cangul, B.; Zhang, L. C.; Aindow, M.; Erkey, C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 11669-11680.
- (26) Ziegler, K. J.; Harrington, P. A.; Ryan, K. M.; Crowley, T.; Holmes, J. D.; Morris, M. A. J. *Physics-Condensed Matter* **2003**, *15*, 8303-8314.
- (27) Vradman, L.; Landau, M. V.; Kantorovich, D.; Kolytyn, Y.; Gedanken, A. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *79*, 307-318.
- (28) Harish, S.; Mathiyarasu, J.; Phani, K.; Yegnaraman, V. *Catalysis Letters* **2009**, *128*, 197-202.
- (29) Galarneau, A.; Nader, M.; Guenneau, F.; Di Renzo, F.; Gedeon, A. J. *Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 8268-8277.

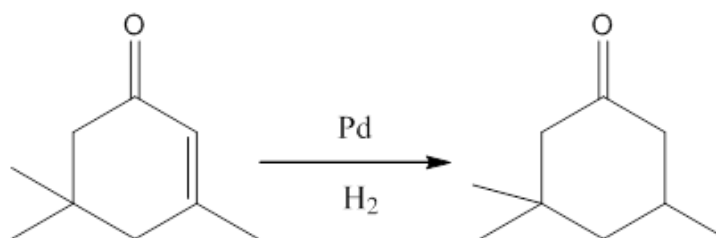
Capítulo 6

*CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD
CATALÍTICA DE LOS MATERIALES
Pd/SiO₂ – SBA-15
EN CO₂ SUPERCRÍTICO*

6.1. INTRODUCCIÓN

Muchas de las reacciones de hidrogenación a escala industrial son reacciones de tipo heterogéneo. Los catalizadores utilizados para catalizar reacciones de hidrogenación heterogéneas suelen consistir en un metal noble o de transición soportado sobre un sustrato inerte. Los metales más utilizados incluyen: Co, Ru, Rh, Ni, Pt y Pd. Los soportes más utilizados son sílice, carbón activo o alúmina.

Como modelo para el estudio de la actividad catalítica en scCO_2 de los catalizadores sintetizados en esta tesis se eligió la reacción de hidrogenación del doble enlace de la isoforona (3,5,5 – trimetil – 2 – ciclohexen – 1 – ona) para obtener selectivamente 3,3,5 – trimetilciclohexanona (TMCH). La reacción se llevó a cabo utilizando como agente reductor H_2 por su importancia a nivel industrial y como disolvente scCO_2 por sus beneficios medioambientales en sustitución de disolventes orgánicos convencionales.¹ La reacción se muestra en el esquema 6.1. Esta reacción es catalizada generalmente por catalizadores de Pd soportado y ha sido ampliamente estudiada en scCO_2 . Estudios previos mostraron que esta reacción en continuo empleando scCO_2 proporcionaba elevada conversión y elevada selectividad lo que supuso la industrialización de este método por parte de la empresa Thomas Swan & Co. Ltd.²



Esquema 6.1. Reacción de hidrogenación de la isoforona para obtener TMCH.

Estos experimentos se han llevado a cabo durante una estancia breve en el grupo de investigación del Profesor Martyn Poliakoff, de la Universidad de Nottingham (Reino Unido), pionero en el estudio y desarrollo de procesos de hidrogenación en scCO_2 utilizando reactores en continuo.

6.2. REACTOR DE FLUJO DE ALTA PRESIÓN

Los resultados que se presentan en este capítulo de la presente tesis han sido obtenidos empleando un reactor de flujo de alta presión que trabaja en continuo.^{3,4} Un esquema del reactor se muestra en la figura 6.1. El reactor dispone de un dosificador de gas para permitir

añadir a la corriente de scCO_2 cantidades conocidas de un gas. En este caso, para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de la isoforona el agente reductor utilizado fue H_2 puro. El H_2 tiene una ventaja con respecto a otros agentes reductores y es que es totalmente soluble en scCO_2 obteniendo una mezcla totalmente homogénea.⁵ Además, el dispositivo experimental incluye un inyector de alta presión que está conectado a un Cromatógrafo Gas – Líquido (GLC).

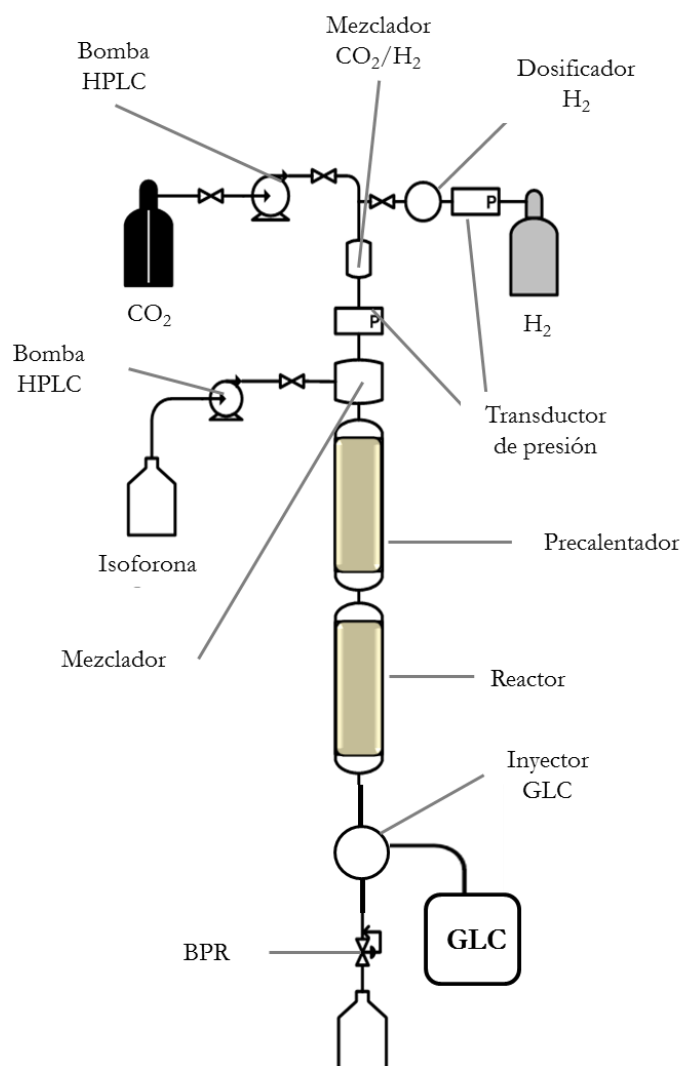


Figura 6.1. Esquema general del dispositivo experimental.

Este dispositivo dispone de una bomba de HPLC (*High performance Liquid Chromatography*) Jasco ® PU-980 que impulsa el compuesto orgánico líquido al interior del sistema controlando el caudal en cm^3/min . El CO_2 líquido es impulsado desde la bala, que posee un tubo de inmersión, hasta el sistema mediante una bomba HPLC Jasco® PU1580- CO_2 la cual enfría el CO_2 a la temperatura de 263 K. Esta temperatura permite impulsar el CO_2 líquido más fácilmente. El CO_2 y el H_2 se combinan en un primer mezclador que

consiste en una pieza de acero Swagelok® en forma de T. La mezcla de CO_2/H_2 entra en contacto con el compuesto orgánico en un segundo mezclador. La mezcla de CO_2 , H_2 y compuesto orgánico se introduce en un precalentador donde se obtiene una mezcla homogénea. Éste consiste en un tubo de acero 316 SS de 1/4" de diámetro de 100 mm de longitud relleno de arena donde la mezcla de reacción se estabiliza a la temperatura y presión inicial de trabajo antes de introducirse en el reactor propiamente dicho.

El reactor consiste en un tubo de acero inoxidable 316 SS de 1/4" de diámetro y 100 mm de longitud similar al precalentador. Éste está relleno con el catalizador sólido. En la parte inferior del reactor se coloca un tapón de lana de vidrio para evitar que las partículas de sólido se transfieran a las líneas que conectan el reactor con el GLC, bloqueen el inyector e impidan la entrada del producto de reacción en el equipo de análisis.

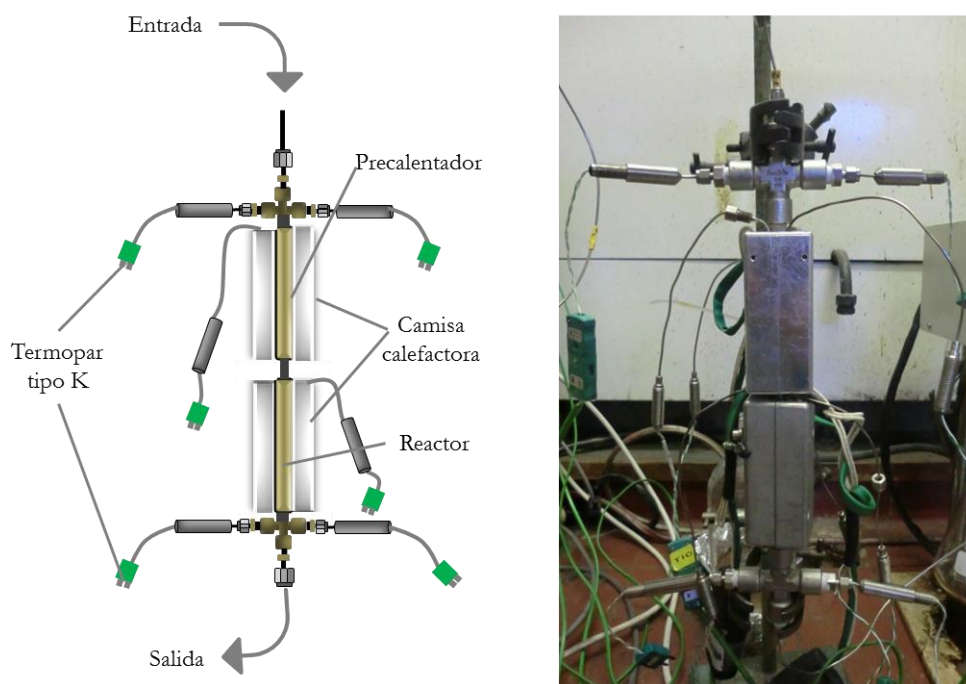


Figura 6.2. Disposición del precalentador y del reactor en el dispositivo experimental.

La presión se controla mediante un regulador de presión (*Back Pressure Regulator*, BPR) Jasco® BP-1580-81, el cual mantiene la presión de trabajo constante. El BPR se mantiene a una temperatura de 313 K para asegurar que la mezcla producto orgánico – CO_2 no se enfríe antes de la despresurización. El producto líquido de la reacción se recoge a la salida del BPR en un matraz y el CO_2 se lleva a la campana extractora. El dispositivo experimental cuenta con un inyector de alta presión que permite introducir una alícuota del producto de la reacción directamente al GLC (Shimadzu® GLC-2014) antes de la despresurización.

La temperatura del reactor se regula mediante un controlador de temperatura Eurotherm® 2216L que está unido a unos cartuchos calefactores que se introducen en una camisa de aluminio. La temperatura se mide mediante termopares de tipo K. Dos termopares externos miden la temperatura de la camisa calefactora y dos internos miden la temperatura en el seno del reactor. La temperatura y la presión tanto de las bombas como del BPR se controlan mediante un programa informático Picolog® que registra todos los datos durante el tiempo que transcurre cada experimento.

Todos los componentes del dispositivo experimental están unidos entre sí por tubo de acero de 1/16" de diámetro y conexiones de tipo Swagelok®, SSI®, HIP®, Jasco® y Rheodyne® según se requiera.

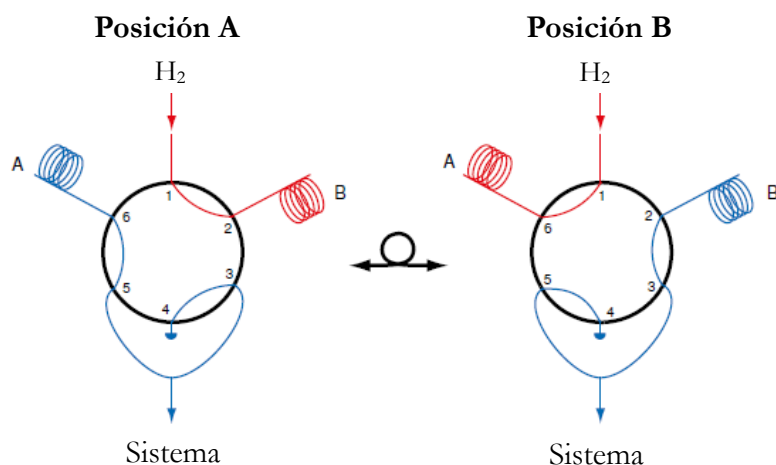


Figura 6.3. Funcionamiento del dosificador de gas. En la posición A, los puertos 1 y 2 están conectados permitiendo el llenado del bucle B con H_2 , mientras que el puerto 5 y 6 están conectados al sistema permitiendo el paso de CO_2 . Cuando la válvula rota 60°, en la posición 2 se conectan el puerto 1 con el 6; así el bucle B, lleno de H_2 , se conecta al sistema y añade el gas al flujo de CO_2 .

La adición de H_2 al sistema se realiza mediante un dosificador de gas desarrollado por el Dr. Richard Bourne en su tesis doctoral.⁶ Consiste en un inyector HPLC modificado para este objetivo. Principalmente, radica en una válvula Rheodyne de 6 vías y 4 puertos. La válvula posee dos posiciones A y B (figura 6.3) con dos bucles de 100 μL . Uno de los bucles se llena de H_2 , mientras que el otro está conectado al sistema (posición A). Cuando la válvula gira de forma automática a la posición B, el segundo bucle inyecta el gas al sistema. Esta operación ocurre a un intervalo de tiempo marcado en el dosificador y depende del ratio H_2 :reactivo, del caudal de reactivo orgánico, de la densidad del gas y de la presión del sistema.

6.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados para llevar a cabo estos experimentos han sido isoforona (Acros, 98 % de pureza), CO_2 (Cryoservice, >99.9 %), H_2 (BOC, 99.95%), un catalizador comercial JM Type 31 – $\text{Pd/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un contenido en Pd del 2 % (en masa) proporcionado por Johnson Matthey y los catalizadores Pd/SiO_2 – SBA-15 sintetizados en nuestro laboratorio según el procedimiento desarrollado en el capítulo 5.

En un experimento típico el reactor se rellena con el catalizador (ca. 60 mg), en este caso con las distintas muestras de Pd/SiO_2 – SBA-15 con diferente cantidad de Pd depositado, y se coloca en el dispositivo experimental. Se calienta el sistema, reactor y precalentador, mediante las camisas calefactoras hasta la temperatura de trabajo inicial 323 K. El sistema se lleva a la presión de trabajo, 10.0 MPa, impulsando CO_2 a un caudal de 1 cm^3/min . Cuando el sistema está estable se empieza a añadir H_2 mediante el dosificador en fracciones de 100 μL de gas cada 10.4 segundos que equivale a un ratio $\text{CO}_2\text{:H}_2$ de 1:0.052 y de compuesto orgánico: H_2 de 1:1.75. Se adiciona la isoforona impulsándola mediante una bomba HPLC a un caudal de 0.1 cm^3/min . Se esperan 15 min para que todo el sistema se estabilice a la temperatura de trabajo de 323 K y la presión de 10.0 MPa. Se da comienzo al experimento, y se programa la rampa de calentamiento del reactor desde 323 hasta 523 K a 0.3 K/min, para conducir a término la reacción de hidrogenación de la isoforona tras 16 horas de experimento. El inyector automático inyecta producto de reacción cada 12 minutos en el GLC, obteniendo de cada inyección un cromatograma monitorizando así el seguimiento de la reacción. Al final de cada experimento se cuantifican las señales obtenidas de cada cromatograma mediante un método de normalización. Con este procedimiento se sigue el curso de la reacción en función de la temperatura.

6.4. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 4.1 y 4.2 del capítulo 4 se resumen las características principales de los soportes utilizados para la fabricación de estos catalizadores. El soporte S - 6, es el mismo que se utilizó en los experimentos de adsorción de Pd(hfac)_2 que se describen en la capítulo 4 de esta tesis. La notación empleada ya ha sido comentada previamente. Aunque en scCO_2 los soportes S - 6 a S - 8 son igualmente estables, en el capítulo 5 se ha observado que el soporte SiO_2 – SBA-15 fabricado por el método convencional puede ver variada su microestructura en agua. Debido a esto en este capítulo se han preparado soportes mediante síntesis hidrotermal.^{7,8} Existen varias diferencias entre estos tres soportes. La muestra S - 6 fue

sintetizada según el procedimiento descrito por Zhao et al.^{9,10} (síntesis clásica, descrita detalladamente en el capítulo 4), mientras que las muestras S - 7 y S - 8 se sintetizaron según el procedimiento descrito por Galarneau et al.⁷ Las características principales de estos soportes se recogen en el capítulo 4 en las tablas 4.1 y 4.2. Los análisis de rayos X de ángulo bajo junto con las representaciones de las isotermas de adsorción – desorción de N₂ y sus respectivas distribuciones de tamaños de poro realizados a estos soportes se recogen en el anexo II.

6.4.1. Caracterización de los materiales Pd/SiO₂ - SBA-15

Los catalizadores ensayados son 5 muestras obtenidas según el procedimiento descrito en el capítulo 5 de esta tesis doctoral. Las muestras CAT-1 – CAT-4 se han obtenido por impregnación de Pd(hfac)₂ sobre el soporte SiO₂ – SBA-15 (muestra S – 6 en los casos de los catalizadores CAT-1 a CAT-3 y la muestra S – 7 para el catalizador CAT-4) en scCO₂ durante 8 horas a 313 K y 8.5 MPa. Para el CAT-5 las condiciones de impregnación fueron 353 K y 8.5 MPa correspondientes a las condiciones de máxima adsorción estudiadas en el capítulo 4. Posteriormente se lleva a cabo una segunda etapa de reducción durante 3 horas en H₂ puro seguida de una etapa de extracción con scCO₂ a 333 K y 20.0 MPa para eliminar los posibles subproductos de ligando en la reducción del precursor organometálico. Además, las muestras CAT-1, CAT-2 y CAT-3 forman parte de los experimentos de adsorción descritos en el capítulo 4 de esta tesis (figura 4.12).

Estas muestras han sido caracterizadas por las técnicas descritas en el anexo I y sus características se recogen en la tabla 6.1. El contenido de Pd en porcentaje en masa y en mol obtenido por TGA y por ICP-OES se recoge en la tabla. Hay pequeñas diferencias entre los valores de carga de Pd derivados de los análisis de TGA y los obtenidos mediante ICP-OES que como se ha comentado anteriormente pueden estar relacionadas con la descomposición parcial del precursor durante la reducción,¹¹ aun así la tendencia en el aumento o disminución de la cantidad de Pd depositado en las distintas muestras se mantiene tanto si se estudian los valores obtenidos por una técnica u otra. Dado que los valores medidos por ICP-OES son más precisos, a partir de ahora se referirán las cargas de Pd de las muestras a estos valores.

Tabla 6.1. Características de los catalizadores utilizados en este estudio.

Muestra Pd/SiO ₂ -SBA-15	S _{BET} m ² g ⁻¹	Tamaño poro* nm	Volumen microporo cm ³ g ⁻¹	Área microporo m ² g ⁻¹	S _{ext} m ² g ⁻¹	Tamaño cristal nm	% masa Pd (TGA)	% masa Pd (ICP-OES)	% mol Pd (TGA)	% mol Pd (ICP-OES)
CAT-1(S-6)	543	6.9	0.0536	123.5	419	5.2	2.8	1.1	1.6	0.6
CAT-2(S-6)	606	7.0	0.0755	168.9	438	6.5	4.8	4.3	2.7	2.4
CAT-3(S-6)	481	6.9	0.0333	83.3	397	7.9	11.2	9.6	6.3	5.4
CAT-4(S-7)	502	10.5	0.0238	65.6	436	7.9	4.5	4.0	2.5	2.3
CAT-5(S-8)	571	9.6	0.0111	44.7	526	7.6	7.2	5.0	4.1	2.8

*Tamaño de poro medido a partir de la rama de adsorción de la isoterma BET.

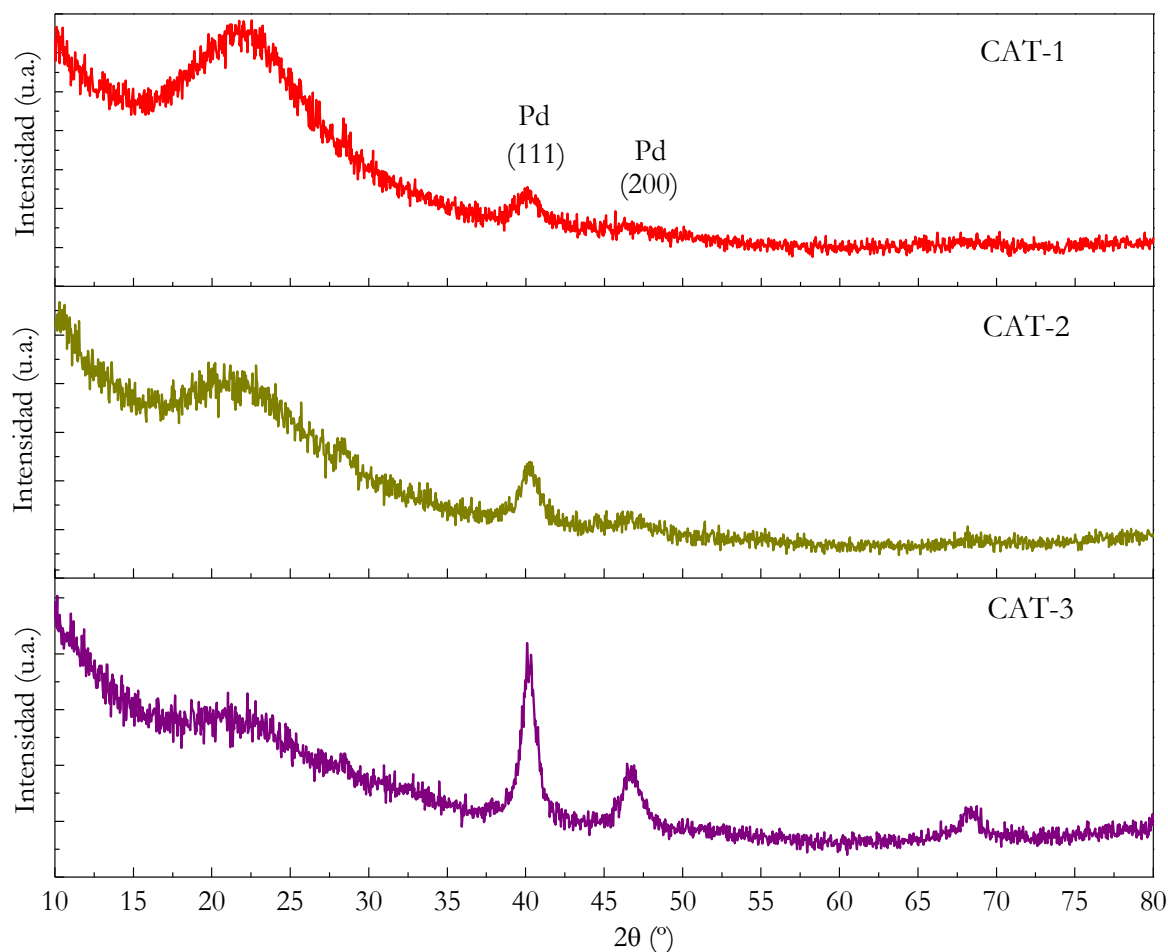


Figura 6.4. XRD de los catalizadores CAT-1, CAT-2 y CAT-3.

A la vista de los datos que se exponen en la tabla 6.1, se concluye que la deposición de paladio en el interior de la matriz mesoporosa de sílice disminuye la superficie BET con respecto a la superficie de los soportes SBA-15 originales en todos los casos, excepto para la muestra CAT-5 donde el área superficial no cambia casi, observándose una variación en la S_{BET} de 568 a 571 m^2/g .

En la figura 6.4 se muestran los difractogramas XRD para los catalizadores CAT-1, CAT-2 y CAT-3. En ellos se observa la banda correspondiente a la sílice en torno a valores de 2θ de 20° de 2θ , y a 40.1° y 46.7° los picos pertenecientes a los planos (111) y (200) relativos a la presencia de Pd en las muestras (JPDS 01-089-4897). Mediante el análisis de la anchura media del pico (111) y la ecuación de Scherrer se obtiene una estimación del tamaño medio del cristal de Pd de cada muestra. Estos valores se recogen en la tabla 6.1. El tamaño de los cristales de Pd se estima entre 5.2 y 7.9 nm. Para la muestra CAT-3 el tamaño estimado del cristal de Pd mediante la ecuación de Scherrer es mayor que la anchura del poro del soporte.

La restricción que establece la anchura del canal del soporte hace que en muestras en las que el contenido de Pd es elevado se produzca crecimiento longitudinal de las partículas de Pd formando nanohilos. Además, la intensidad de los picos a 40.1° y 46.7° confirman el aumento en la cantidad de Pd depositado en cada muestra ya que, como se detalla ampliamente en el capítulo 4 de esta memoria, la cantidad de Pd depositado depende de la concentración inicial de precursor metálico, $\text{Pd}(\text{hfac})_2$, disuelto en scCO_2 durante la etapa de impregnación. A mayor concentración de precursor de Pd inicial mayor cantidad adsorbida sobre el soporte y, posteriormente a la reducción del mismo, mayor contenido de Pd depositado.

Las muestras, también, se caracterizaron mediante rayos X de ángulo bajo. En este caso, simplemente se confirma que la estructura interna del soporte SiO_2 - SBA-15 no cambia con la deposición de Pd en el interior de la matriz de sílice (los difractogramas de estos catalizadores se recogen en el anexo II).

Las muestras se caracterizaron mediante isoterma de adsorción – desorción de N_2 , al igual que se hizo con los soportes de sílice SBA-15 originales. Las isoterma de adsorción - desorción junto con las distribuciones de tamaño de poro obtenidas a partir tanto la rama de adsorción como de desorción se recogen en el anexo II. Los valores específicos de superficie BET y máximos de tamaño de poro se recogen en la tabla 6.1.

En general, la disminución del área superficial y del volumen del microporo están relacionados con la cantidad de Pd depositado en el catalizador y dependen del tipo de soporte utilizado. Se pueden comparar las muestras CAT-1, CAT-2 y CAT-3 ya que las tres están sintetizadas a partir del mismo soporte (S - 6). Respecto al volumen de microporo, hay una disminución del mismo para las muestras CAT-1 y CAT- 3, excepto para la muestra CAT-2 ya que la disminución del volumen de microporo no es significativa comparada con el volumen de microporo del soporte original. En estos casos, la cantidad de Pd depositado (porcentaje en masa) aumenta desde 1.1 % (ICP-OES) para la muestra CAT-1, 4.3 % para la muestra CAT-2 y 9.6 % para la muestra CAT-3. A la vista de los datos, en los tres casos, CAT-1, CAT-2 y CAT-3, la superficie BET disminuye con la deposición de partículas de Pd en la matriz del soporte. Para CAT-1 y CAT-3 la S_{BET} disminuye de igual manera que aumenta la cantidad de Pd depositado, sin embargo, en el caso de CAT-2 esto no ocurre.

Si se tiene en cuenta el volumen de microporo tanto de los catalizadores (tabla 6.1) como del soporte S – 6 (tabla 4.2) se observa que la disminución del volumen de microporo

de la muestra CAT-1 es mucho mayor que la disminución en la muestra CAT-2. Esto parece indicar que en CAT-1 se ha producido el llenado de los microporos por parte de las partículas de Pd después de la reducción del soporte impregnado, provocando la disminución efectiva del volumen de los microporos. Sin embargo, en la muestra CAT-2 el volumen de microporo es semejante al valor obtenido del soporte original. Una posible explicación es que durante el proceso de reducción las partículas de Pd se aproximen entre sí formando partículas de mayor tamaño que se sitúan preferentemente en los mesoporos del soporte manteniendo los microporos desbloqueados en su mayor parte y por tanto la disminución del volumen de microporo en este caso, es despreciable. Para el caso de la muestra CAT-3, la incorporación de Pd es mucho mayor que para las muestras anteriores, por tanto la disminución en la superficie BET está justificada por la ocupación principalmente de los mesoporos y el bloqueo parcial de los microporos por partículas de Pd.

Las figuras 6.5 a 6.7 muestran imágenes de TEM de los catalizadores ensayados.

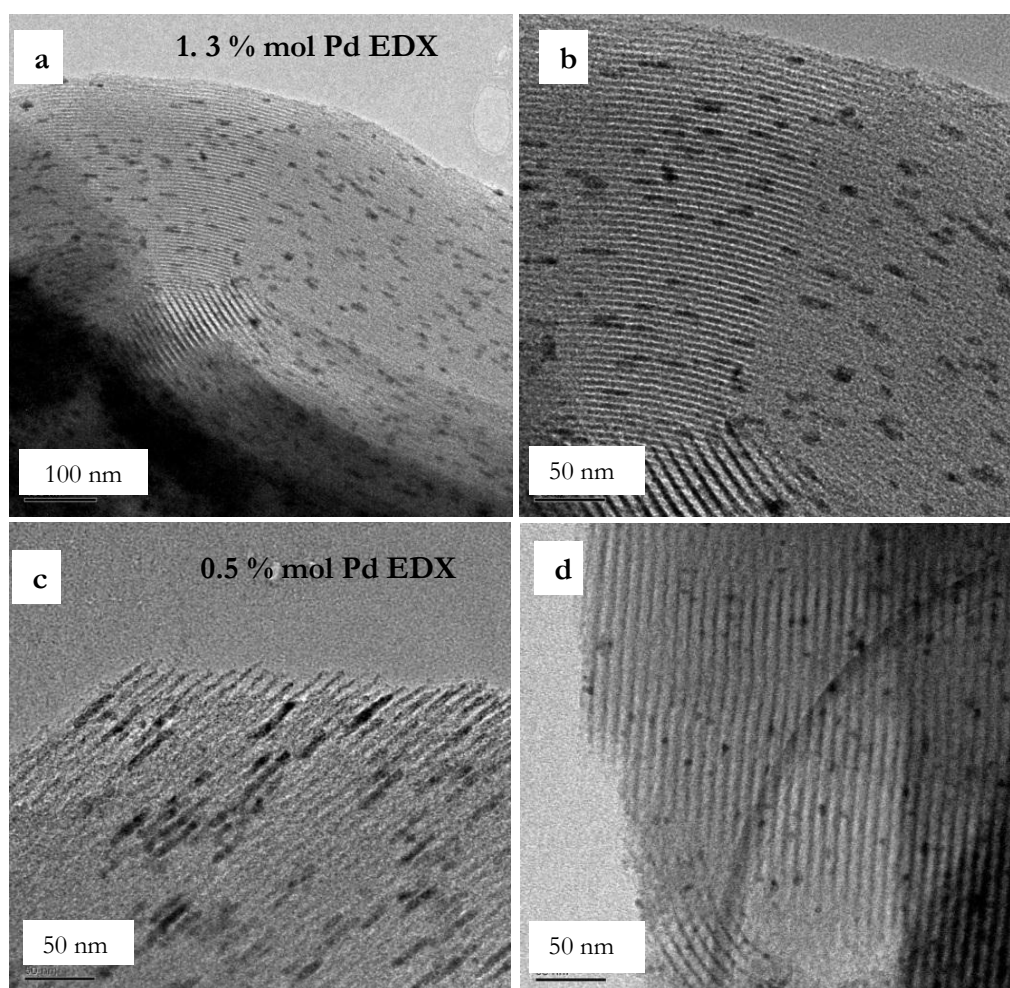


Figura 6.5. Imágenes de TEM de la muestra CAT-1.

La muestra CAT-1 exhibe pequeñas partículas de Pd (figura 6.5.d) aunque presenta zonas con partículas más largas como se aprecia en la imagen c, de hasta 30 nm de longitud, aunque para este caso, esto no es lo más habitual.

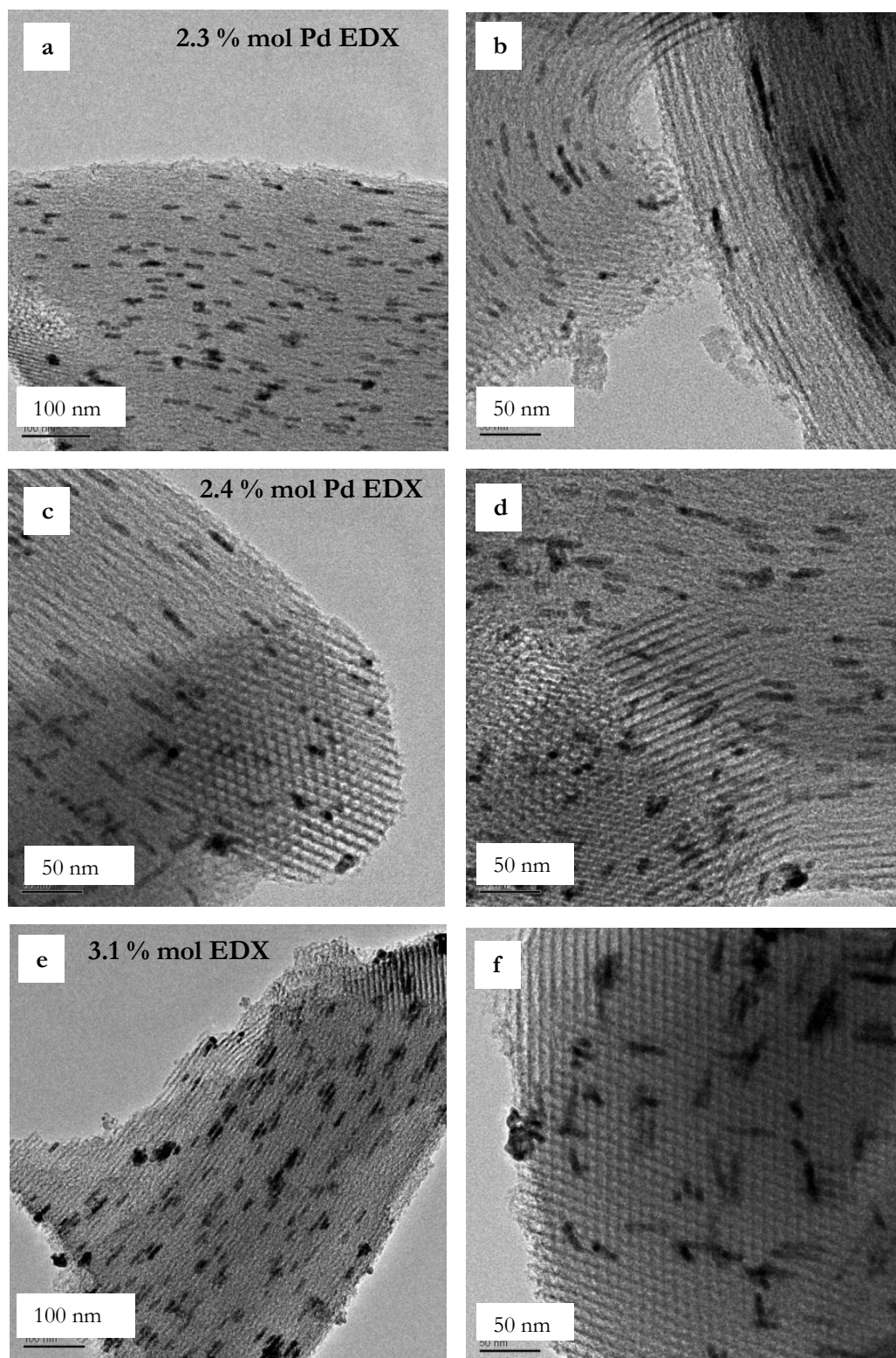


Figura 6.6. Imágenes de TEM de la muestra CAT-2.

Para determinar el contenido local de Pd en algunas de las imágenes TEM se realizó análisis elemental por EDX. Los valores obtenidos para el Pd en porcentaje en mol se muestran en las distintas imágenes.

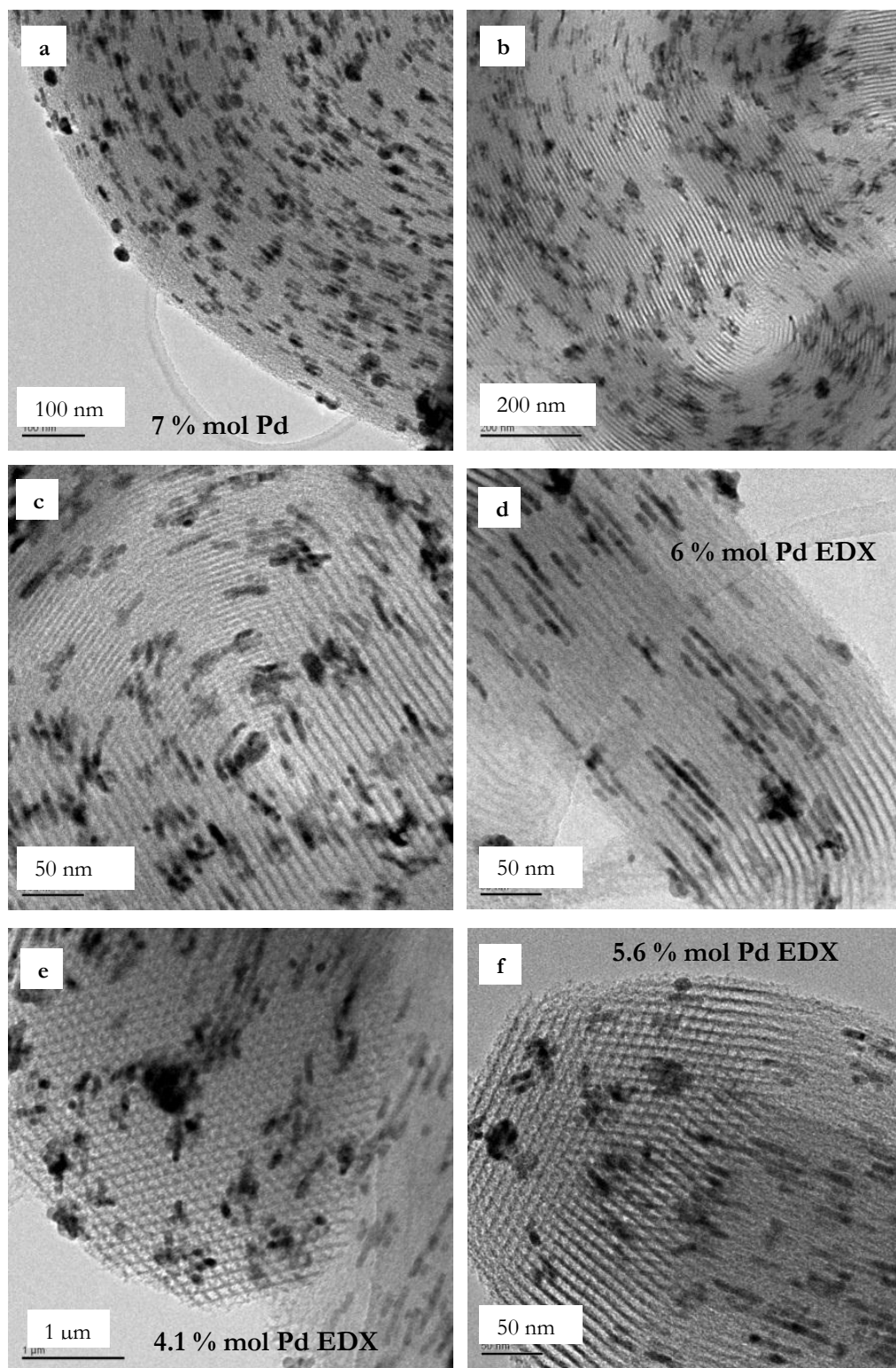


Figura 6.7. Imágenes de TEM de la muestra CAT-3.

Estos valores se pueden comparar con los obtenidos por ICP-OES. Las medidas realizadas mediante EDX son medidas locales, en zonas determinadas, mientras que por ICP-OES, se obtienen valores promedio ya que estos análisis se realizan con cantidades macroscópicas de muestra. Aun así, los valores de EDX concuerdan razonablemente bien con los porcentajes de Pd obtenidos por ICP-OES lo que confirma que la muestra a nivel microscópico es homogénea.

En la figura 6.6 se muestran las imágenes de TEM referidas a la muestra CAT-2. Como revelan los análisis de ICP-OES, la cantidad de Pd en CAT-2 es mayor que en la muestra CAT-1, llegando a 3.1 % en mol de Pd como se refleja en la micrografía de la figura 6.6.e. En esta figura, las partículas de Pd que se observan son más largas y están igualmente distribuidas por toda la matriz de sílice SBA-15.

En la figura 6.7 se muestran las imágenes correspondientes a la muestra CAT-3. En este caso, se observa la cantidad de Pd depositado es mucho mayor que en las dos anteriores. Por EDX se obtienen cantidades entre 4.1 y 7 % de Pd en mol. Se ven las partículas de Pd distribuidas por toda la matriz e incluso algunas partículas se han depositado en los bordes y han crecido formando “*clusters*” de mayor tamaño en el exterior del soporte. En este caso, esto puede hacer que la carga de Pd en algunas zonas del material sea mayor que la cantidad promedio obtenida por análisis ICP-OES. En la imagen 6.7.c se aprecia muy bien como el crecimiento de las partículas de Pd prosigue el camino dispuesto por el canal mesoporoso del material. Se indican también la formación de pequeños “nanohilos” de Pd en el interior de los canales (figura 6.7.d) de casi 100 nm de longitud. En las imágenes 6.7.e y 6.7.f se aprecian vistas frontales del material donde se comprueba que las partículas de Pd están en el interior de los canales de la estructura.

La caracterización de las muestras CAT-4 y CAT-5 se detalla a continuación de forma separada a las anteriores ya que los soportes utilizados en su preparación son distintos y no se puede hacer una comparación con el mismo enfoque que para las 3 muestras anteriores.

Igual que las anteriores muestras, en la tabla 6.1 se especifican los detalles más característicos de estos catalizadores.

Los catalizadores CAT-4 y CAT-5 sintetizados a partir de un soporte SiO_2 - SBA-15 hidrotermal fueron caracterizados utilizando las técnicas de análisis descritas anteriormente.

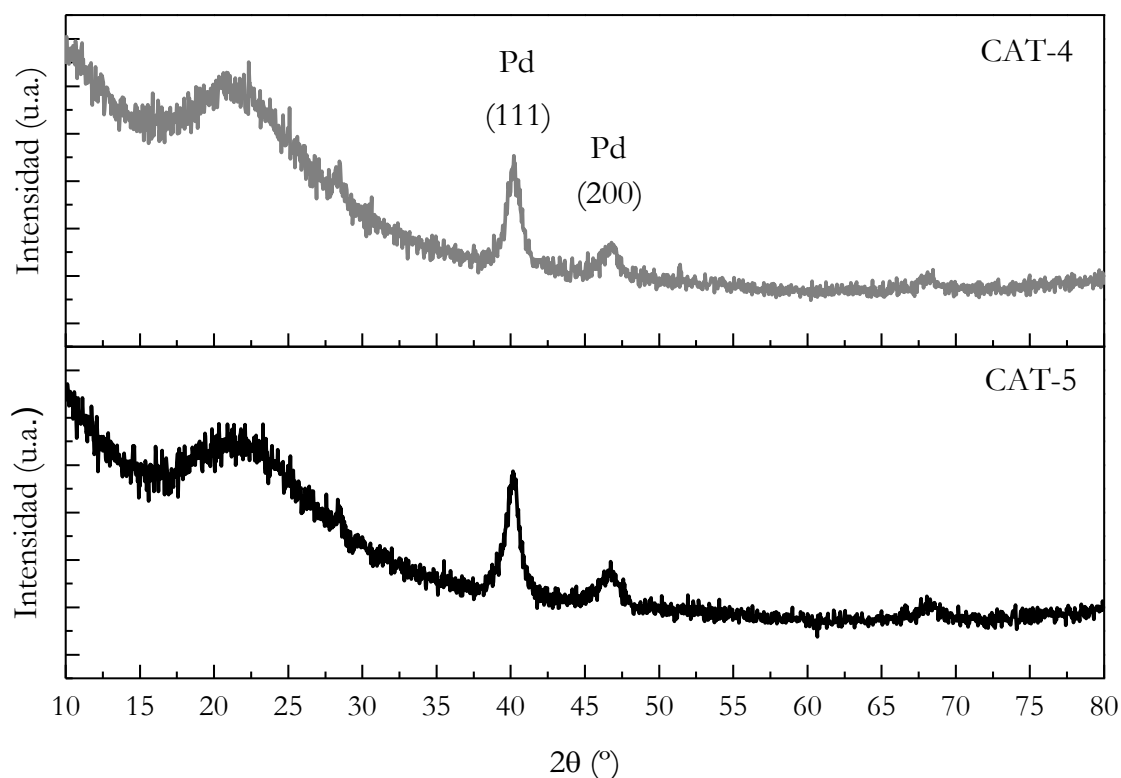


Figura 6.8. XRD de los catalizadores CAT-4 y CAT-5.

Como en muestras anteriores, se observa una banda con máximo alrededor de 20° de 2θ perteneciente a la sílice amorfa que forma el soporte SBA-15 y dos picos más estrechos en torno a 40.1° y 46.7° asignados a la existencia de Pd metálico en la muestra (JPDS 01-089-4897) concretamente se refieren a las reflexiones (111) y (200), respectivamente. Aplicando la ecuación de Scherrer se extrae una estimación del tamaño medio del cristal de Pd que se ha depositado en ambas muestras. Para la muestra CAT-4 se estima un tamaño promedio de 7.9 nm y para la muestra CAT-5 se obtiene un valor de 7.6 nm. Ambos valores son inferiores al tamaño de poro analizado para estas dos muestras.

Las muestras impregnadas, también se caracterizaron mediante rayos X de ángulo bajo para obtener los parámetros de celda de la estructura ordenada de sílice. Los difractogramas de SAXS se recogen en el anexo II.

De la misma manera que para las muestras anteriores se obtuvieron las isotermas de adsorción – desorción de N_2 y las distribuciones de tamaños de poro a partir de la rama de adsorción y de desorción de la isoterma. Las gráficas se recogen en el anexo II.

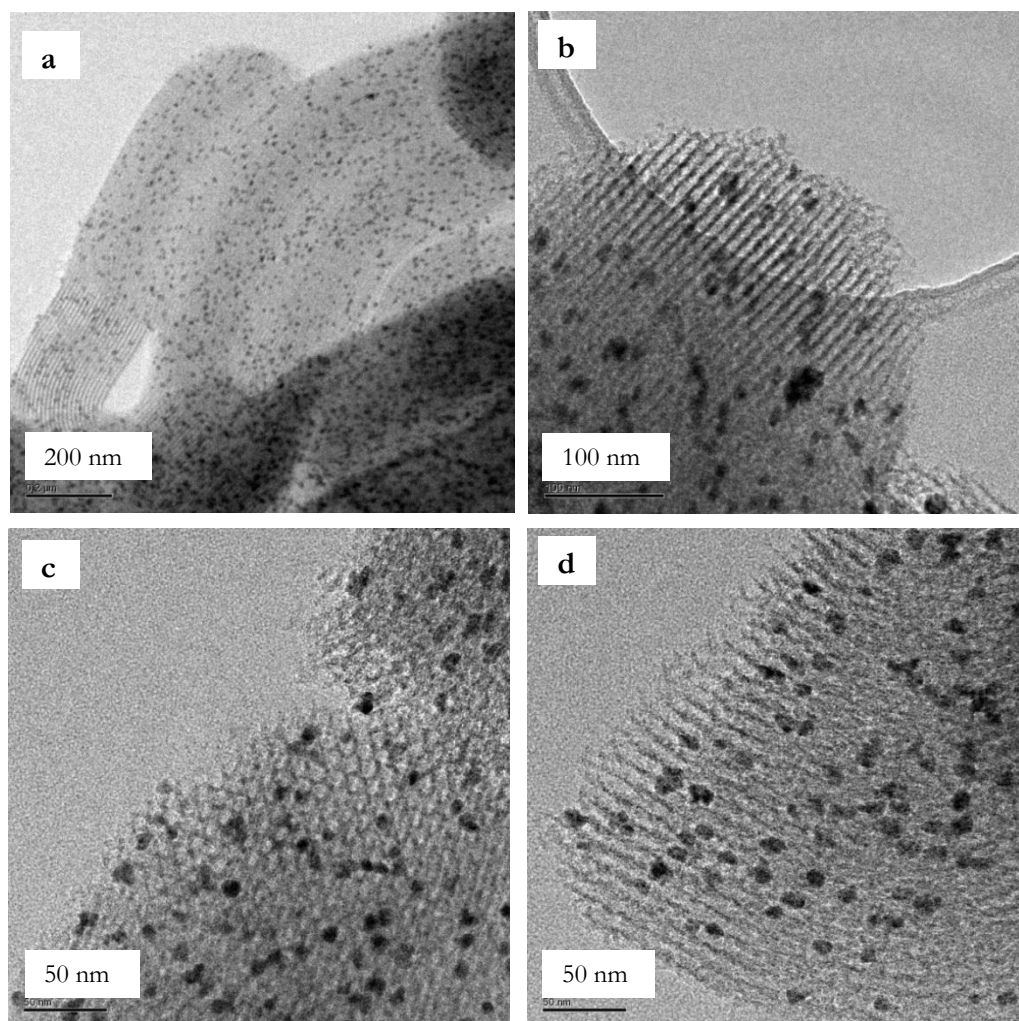


Figura 6.9. Imágenes de TEM de la muestra CAT-4.

En la figura 6.9 se muestran las imágenes de TEM de la muestra CAT-4. En ellas se observa como las partículas de Pd están depositadas en el interior de la matriz porosa y se encuentran distribuidas homogéneamente por todo el soporte. Predominan las partículas esféricas de pequeño tamaño menores de 10 nm que ocupan todo el diámetro del mesoporo. Para las zonas observadas y analizadas en estas imágenes no se destacan partículas de tamaño más largo como se observó para la muestra CAT-2 con un contenido de Pd similar al obtenido para esta muestra, probablemente debido al menor tamaño del poro en el soporte sintetizado de manera convencional.

En la figura 6.10 se muestran las imágenes de TEM de la muestra CAT-5. Para esta muestra se distingue algo inusual hasta el momento, y es que las partículas de Pd no tienen la forma redondeada como en las muestras CAT-1 y CAT-4 ni son partículas largas como en las muestras CAT-2 y CAT-3. Son partículas de mayor tamaño aproximadamente de unos 50 – 70 nm con una forma irregular.

La temperatura durante la etapa de impregnación en este caso fue de 353 K en lugar de 313 K como en el resto de muestras. Las condiciones de impregnación empleadas en este caso junto con el soporte utilizado, parecen provocar que las moléculas de precursor adsorbidas, sobre este soporte se agrupen formando partículas de Pd de mayor tamaño interconectadas entre los canales de la matriz porosa a través de los mesoporos que existen en las paredes de los canales. La aparición de estos mesoporos de menor tamaño que el diámetro del canal pero mayores que en los soportes sintetizados con el procedimiento convencional son consecuencia del procedimiento de síntesis hidrotérmal. Este tipo de envejecimiento del material durante su síntesis provoca un ensanchamiento del diámetro del canal y una reducción en el espesor de la pared provocando la aparición de mesoporos de pequeño tamaño en lugar de microporos como ocurre en la síntesis convencional. Así pues estos mesoporos de pequeño tamaño facilitan el contacto entre partículas de Pd vecinas a través de los poros de las paredes de los canales.

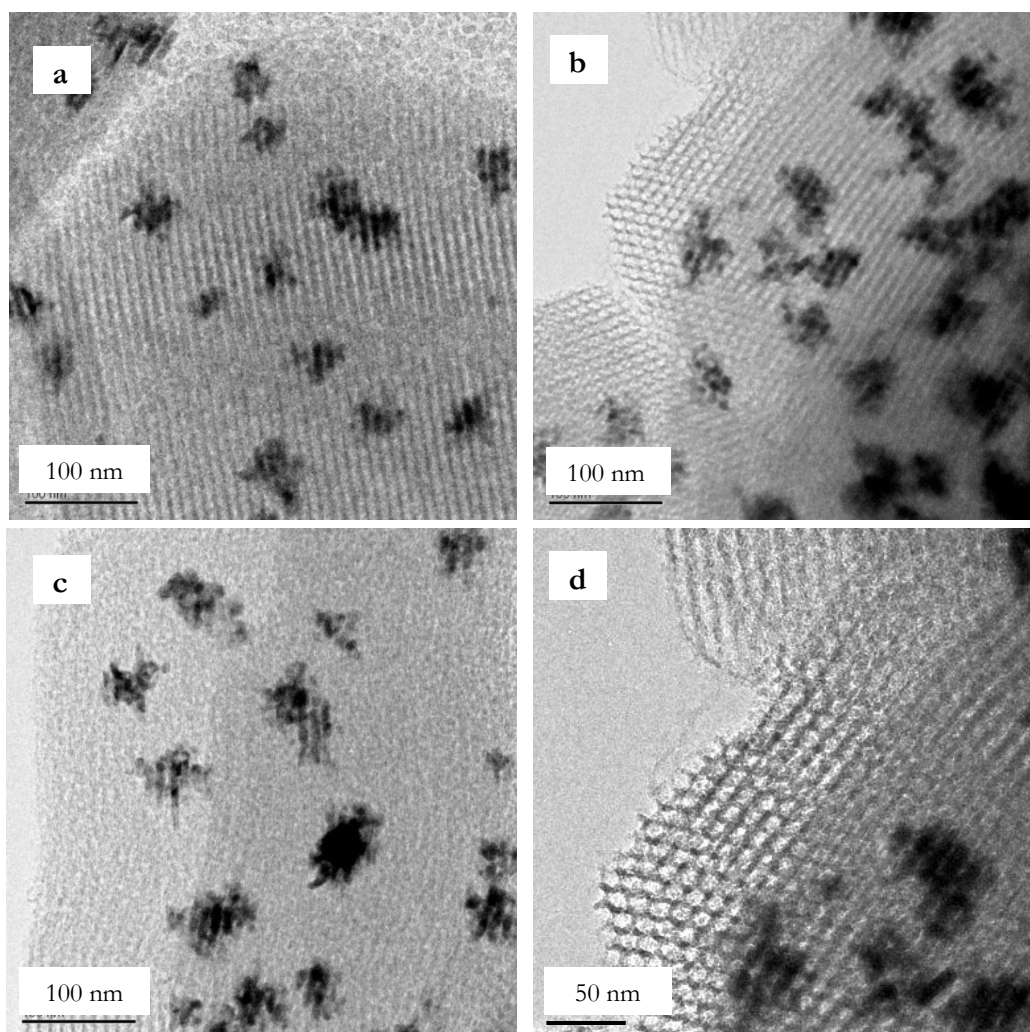


Figura 6.10. Imágenes de TEM de la muestra CAT-5.

Se observa como las partículas de Pd que se encuentran en canales contiguos están interconectadas entre sí posiblemente a través de poros de menor tamaño con respecto al diámetro del canal. Ryoo et al.¹² han analizado las interconexiones entre los canales mesoporosos de la estructura hexagonal ordenada del soporte SBA-15. Estos autores confirman la presencia de pequeños mesoporos, de entre 1 y 3 nm, en las paredes de los canales debidos a la naturaleza hidrofílica de las cadenas de óxido de etileno (EO) del copolímero de bloque utilizado como surfactante durante la síntesis de SBA-15. La calcinación del surfactante origina la aparición de estos poros menores. En el mismo trabajo estos autores depositan partículas de Pt en el interior de los poros con el objetivo de obtener una réplica inversa de la estructura del soporte en Pt. Para llevarlo a cabo tras la deposición de distintas cargas de platino, eliminan la red de sílice por disolución lavando con una disolución de ácido fluorhídrico al 10 % en peso. La disolución del soporte produce estructuras ordenadas de nanohilos paralelos de platino con un diámetro igual al tamaño de poro de los canales del soporte confirmando la interconexión entre mesoporos contiguos mediante microporos y/o pequeños mesoporos en las paredes. El aspecto de estas nanoestructuras de platino es similar a la apariencia o forma de las partículas de Pd halladas en la muestra CAT-5 como se observa en las imágenes de TEM de la figura 6.10. De esta manera se confirma la conexión entre partículas de Pd ubicadas en canales contiguos a través de microporos o mesoporos menores distribuidos en las paredes de los mesoporos principales.

6.4.2. Evaluación de la actividad catalítica de los materiales en $scCO_2$

En primer lugar y con el objetivo de hacer un análisis más exhaustivo del comportamiento de los catalizadores sintetizados, se llevó a cabo el mismo test catalítico (esquema 6.1) con un catalizador comercial de Pd soportado, JM Type 31, con un contenido de Pd de un 2 % en peso en sílice – alúmina.

El porcentaje de conversión del catalizador comercial frente a la temperatura se representa en la figura 6.11. En este caso se alcanzan la conversión de 92 %, menor a la obtenida en estudios anteriores¹³ lo que se justifica por ser el reactor utilizado en este ensayo más pequeño que el empleado por Stevens et al.¹³ y por tanto la cantidad de catalizador empleado, y con ello la cantidad de Pd, es menor que en el estudio mencionado. Aun así, se utilizará como referencia el test que se muestra en la figura 6.11 para comparar con los catalizadores preparados en nuestro laboratorio ya que el procedimiento experimental es igual en todos los casos.

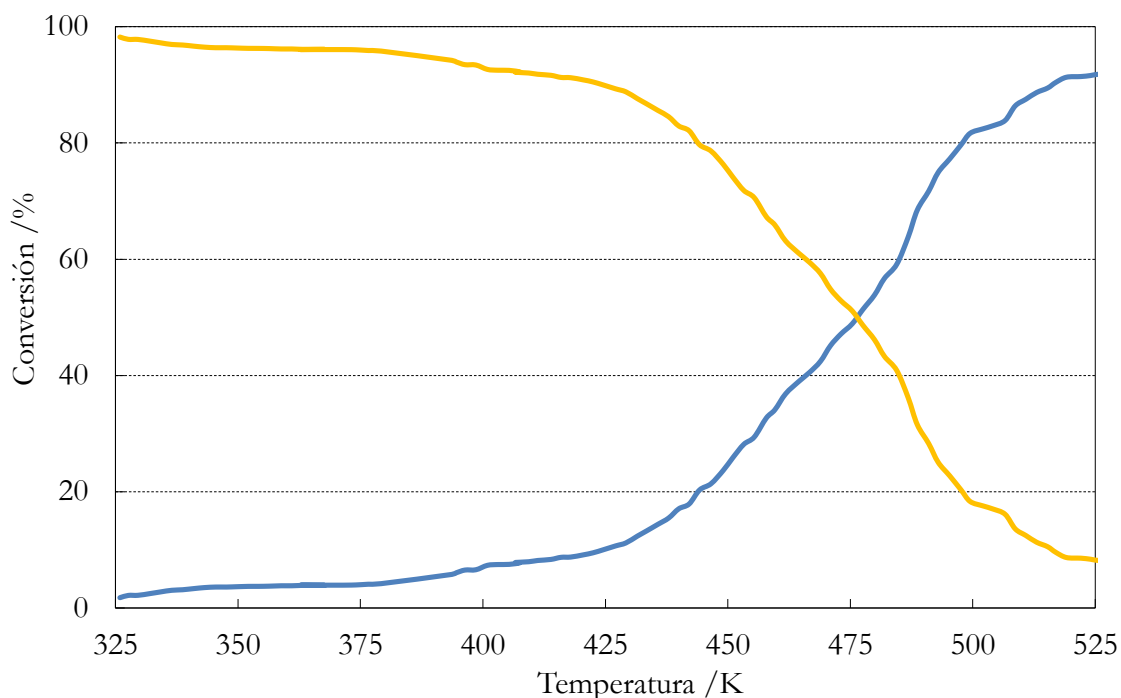


Figura 6.11. Test catalítico realizado con catalizador comercial JM type 31 Pd/SiO₂-Al₂O₃ (Contenido de Pd: 2 % masa). Isoforona (—); TMCH (—).

La conversión para la reacción del esquema 6.1 obtenida en los ensayos con las tres primeras muestras, CAT-1, CAT-2 y CAT-3, con el mismo soporte y distinto contenido de Pd (tabla 6.1.) se muestran en las figuras 6.12 – 6.14.

Como se aprecia, existen diferencias sustanciales en la actividad catalítica de los tres materiales. En la figura 6.12 se evalúa la muestra CAT-1, cuyo contenido en Pd por ICP-OES es del 1.1 % en peso. Con este catalizador, la conversión de isoforona en TMCH al término de la rampa de temperatura hasta 323 K no alcanza el 35 %. El rendimiento de la reacción con este catalizador es muy bajo debido probablemente a que el contenido de Pd es insuficiente.

Por otro lado, la muestra CAT-2, cuyo contenido de Pd es de 4.3 % en peso, proporciona una conversión que alcanza el 95 % a 490 K y se mantiene hasta la finalización de la rampa de temperatura a 523 K (figura 6.13). Comparativamente, el aumento en la cantidad de Pd depositado en la muestra CAT-2 posibilita la mayor actividad catalítica para esta muestra. En ambos ensayos se observa la selectividad de la reacción para la obtención de un único producto de reacción.

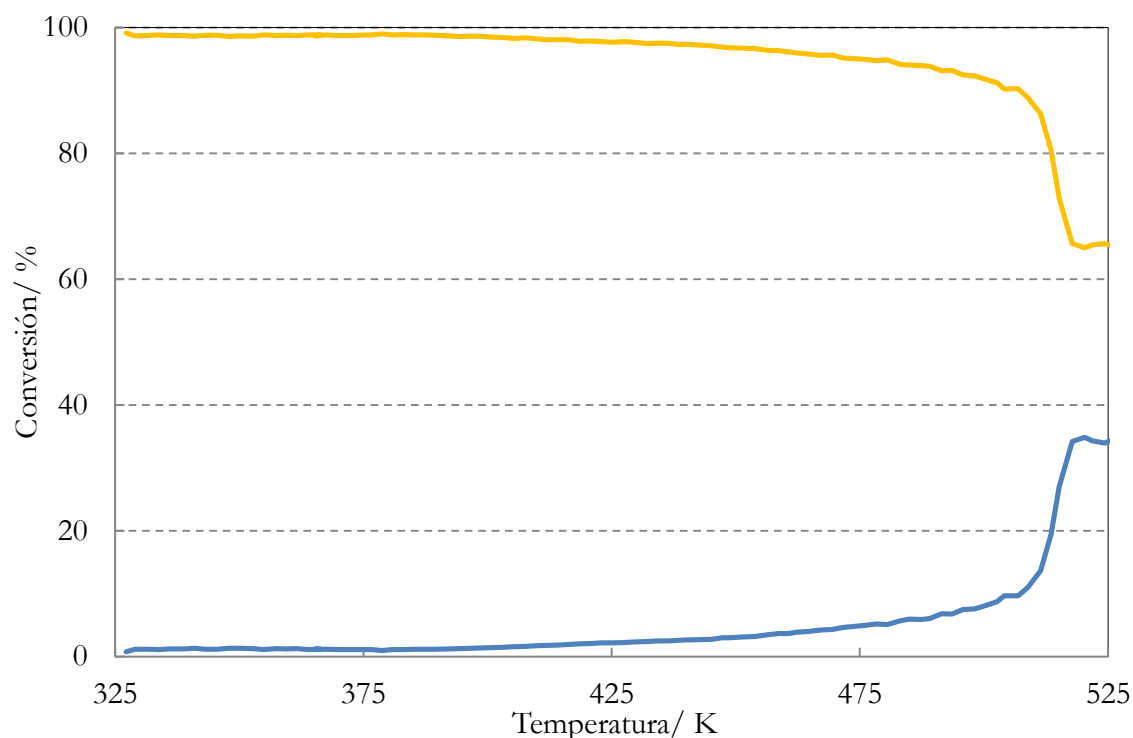


Figura 6.12. Test catalítico realizado con la muestra CAT-1 (Contenido de Pd: 1.1 % masa). Isoforona (—); TMCH (—)

Además del contenido de Pd, la diferente actividad catalítica de CAT-1 y CAT-2 se debe en parte a las diferencias encontradas en la superficie BET y el volumen de poro de cada una de las muestras.

Para la muestra CAT-1, el volumen de microporo es $0.0536 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que para la muestra CAT-2 el volumen de microporo es $0.0755 \text{ cm}^3/\text{g}$, muy similar al volumen de microporo del soporte original, $0.0765 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esto parece indicar que la deposición de Pd en la muestra CAT-1 se realiza en los microporos provocando la disminución del volumen de los mismos. Sin embargo, en la muestra CAT-2 la deposición de las partículas de Pd ocurre en los mesoporos, como se observa en las micrografías de TEM, figura 6.6, con partículas de mayor tamaño que ocupan parte de los canales mesoporosos del soporte dejando libres la gran mayoría de microporos. Un tamaño crítico de los “cluster” de Pd puede ser necesario para que se produzca la reacción. Otra posibilidad es que la difusión más lenta de los reactivos al interior de los microporos dificulte la reacción en CAT-1. Esto unido a lo dicho anteriormente sobre el aumento en la cantidad de Pd depositado, favorece la reacción de hidrogenación en la muestra CAT-2 frente CAT-1.

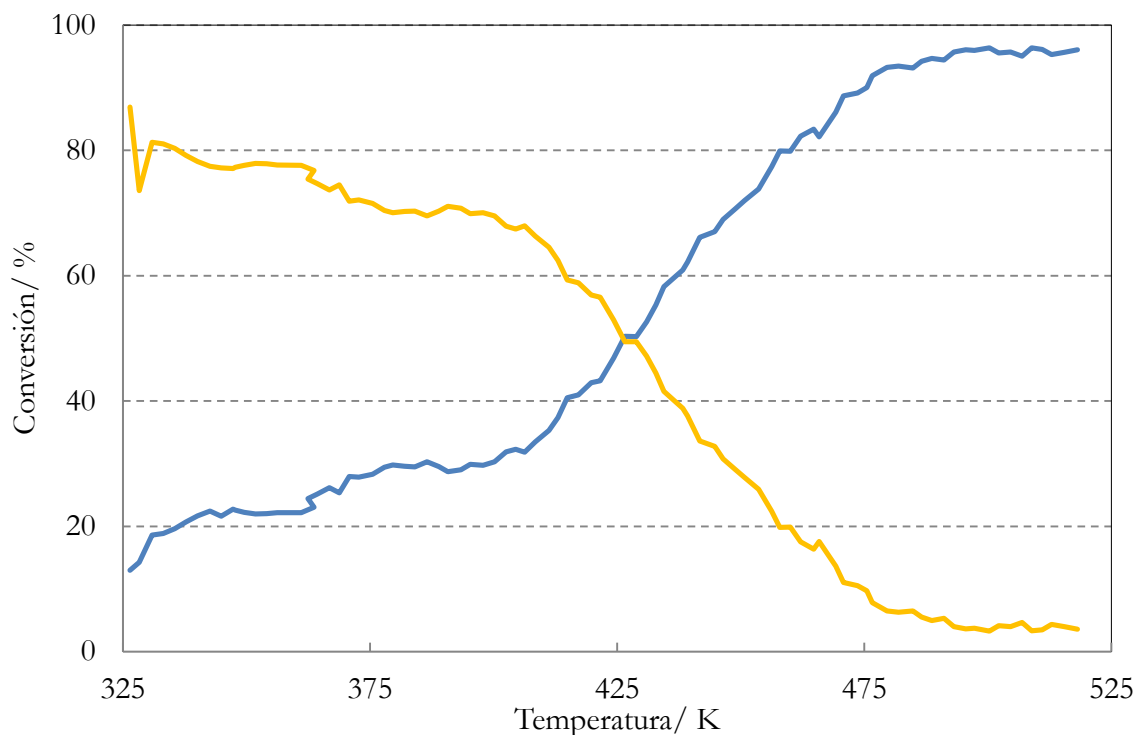


Figura 6.13. Test catalítico realizado con la muestra CAT-2 (Contenido de Pd: 4.3 % masa). Isoforona (—); TMCH (—).

Por otro lado, comparando los resultados obtenidos con estas dos muestras y la muestra CAT-3 (9.6 % en peso obtenido por ICP-OES) se observa que la conversión a TMCH alcanza solo el 80 % y el rendimiento de la reacción de hidrogenación de la isoforona es algo más bajo. Teniendo en cuenta únicamente el contenido de Pd en las muestras y relacionándolo con la actividad catalítica, a priori se esperaría que la conversión de la isoforona en TMCH con CAT-3, llegara a igualar o incluso a superar los datos de conversión obtenidos con la muestra CAT-2, lo que no ocurre. El porcentaje de conversión de la isoforona obtenido para esta muestra, CAT-3 es menor del 95 % a 450 K.

Además el gráfico conversión – temperatura de la figura 6.14 muestra que la reacción no es selectiva con CAT-3. A la temperatura de 353 K se alcanza un porcentaje de conversión de isoforona en TMCH del 80 %. La conversión disminuye ligeramente a temperaturas más altas, en el intervalo de 353 a 415 K cuando solo queda el 10 % de isoforona por reaccionar. Estos resultados muestran la pérdida de selectividad en el CAT-3, consecuencia de alguna reacción secundaria no deseable que se esté dando en lugar de la formación de TMCH. El análisis de los productos de reacción por GLC mostró la presencia de 3,3,5-trimetilciclohexanol como subproducto de reacción. A partir de 415 K, la reacción principal vuelve a predominar obteniendo un porcentaje final de conversión del 87 % a 450

K. En este test no se completó la totalidad de la rampa de temperatura por un problema de sobrepresión en el reactor y se detuvo la reacción a 450 K, dando por buenos los resultados obtenidos hasta este punto.

Si se comparan los resultados de las tres muestras, CAT-1, CAT-2 y CAT-3 deteniéndose en la temperatura de 450 K, la conversión es mayor en CAT-3 (86 %), después iría CAT-2 (70 %) y en último lugar, como era de esperar, CAT-1 (menor del 5 %). Prescindiendo de utilizar como catalizador CAT-3 por la posibilidad de aparición de reacciones secundarias, los mejores resultados se han obtenido con CAT-2.

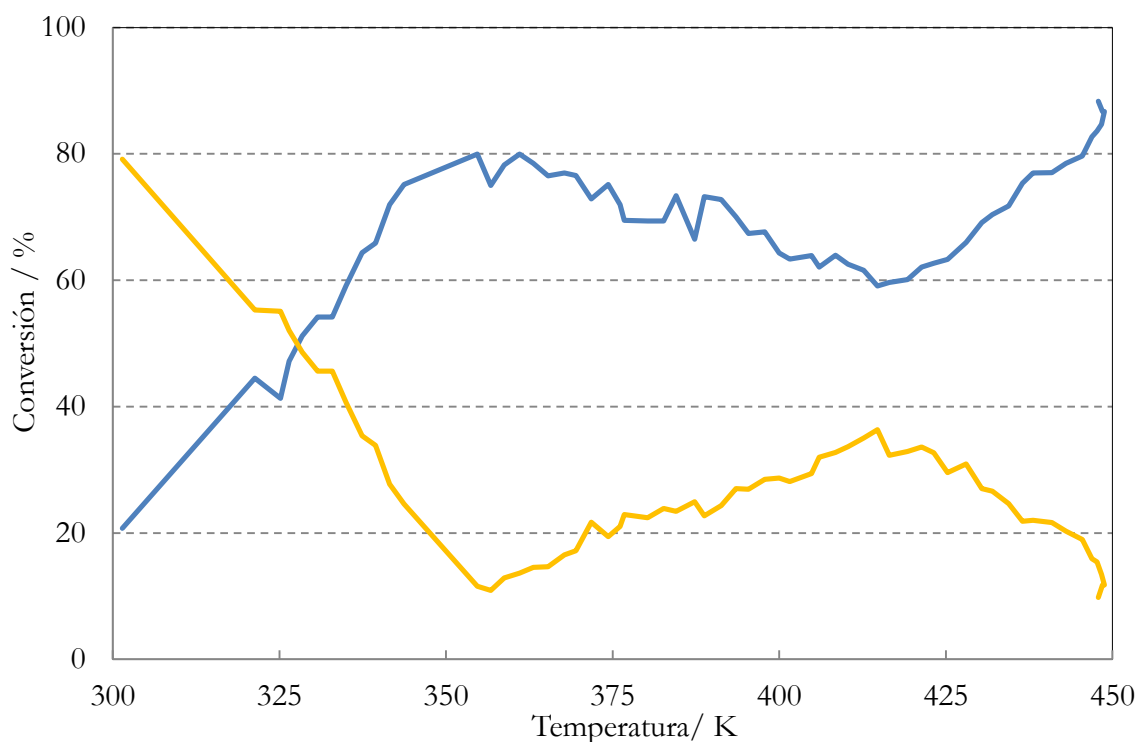


Figura 6.14. Test catalítico realizado con la muestra CAT-3 (Contenido de Pd: 9.6 % masa). Isoforona (—); TMCH (—).

Si se compara la actividad catalítica de estas tres muestras con la proporcionada por el catalizador comercial al término de la reacción, la muestra CAT-1 alcanza un porcentaje de conversión bastante inferior al del catalizador comercial debido a su bajo contenido en Pd, la muestra CAT-2 exhibe un porcentaje de conversión ligeramente mayor que el catalizador comercial ya que su contenido de Pd (4.3 % en masa) es prácticamente el doble del catalizador comercial (2 % en masa). En ambos casos, la selectividad es equiparable a la obtenida con el catalizador comercial. Por el contrario, la muestra CAT-3 ofrece una actividad catalítica menor que el catalizador comercial aunque el contenido de Pd es bastante

mayor que éste y además provoca la formación de reacciones secundarias, como se ha mencionado anteriormente, hecho no deseable en esta reacción de hidrogenación.

Otras muestras ensayadas con estos test catalíticos han sido la muestra CAT-4 y CAT-5. En ambos casos se llevó a cabo la misma reacción del esquema 6.1 obteniendo los diagramas de % de conversión de isoforona frente a la temperatura que se muestran en las figuras 6.15 y 6.16.

La muestra CAT-4 tiene un contenido de Pd de 4.0 % en peso, similar a la muestra CAT-2. El porcentaje de conversión de isoforona en TMCH alcanza el 86 % al finalizar la rampa de temperatura a 523 K. A la vista de la figura 6.15, la reacción se lleva a cabo con normalidad, no ocurren reacciones secundarias y en apariencia es similar a la resultante con el CAT-2, aunque el porcentaje de conversión es menor, también es menor la superficie BET y el volumen de poro.

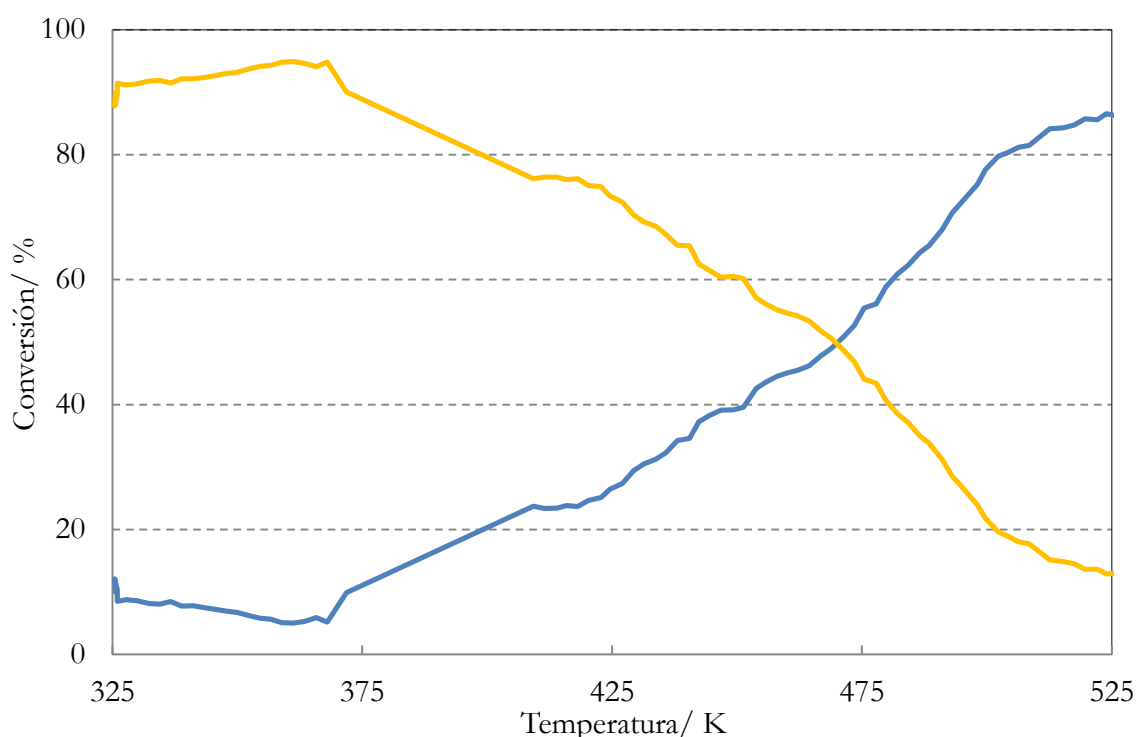


Figura 6.15. Test catalítico realizado con la muestra CAT-4. (Contenido de Pd: 4.0 % masa). Isoforona (—); TMCH (—)

Por lo tanto, cuando la cantidad de Pd de ambas muestras es similar, el rendimiento de la reacción parece depender de la dispersión del Pd sobre la superficie del material. Una mayor S_{BET} favorece el contacto de los reactivos con los sitios activos de Pd que catalizan la

reacción y están distribuidos por la matriz porosa, favoreciendo la consecución de la reacción y obteniendo porcentajes de conversión más altos.

Por otro lado, la muestra CAT-5 (figura 6.16) a pesar de tener un contenido de Pd ligeramente superior a las muestras CAT-2 y CAT-4, lleva a muy malos resultados y el porcentaje de conversión de isoforona en TMCH no alcanza el 25 %.

Considerando solo el porcentaje de Pd en las muestras se esperaría un comportamiento similar en todas ellas, sin embargo su actividad catalítica es la menor de todas las muestras ensayadas. Esto no es de extrañar a la vista de las imágenes de TEM de CAT-5 (figura 6.10). En este caso, el soporte se sintetizó mediante un tratamiento hidrotermal que provocó un ensanchamiento de los mesoporos principales, una disminución del grosor de la pared y la formación de mesoporos menores en las paredes.

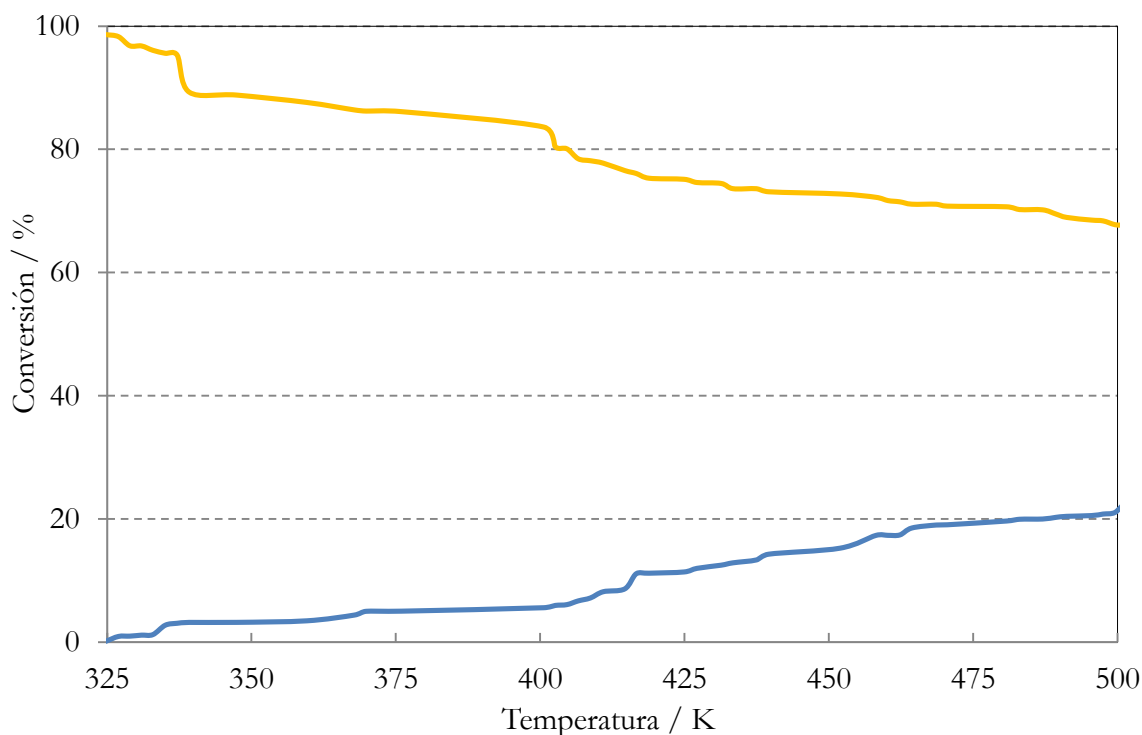


Figura 6.16. Test catalítico realizado con la muestra CAT-5 (Contenido de Pd: 5.0 % masa). Isoforona (—); TMCH (—).

Una vez impregnado el material con el precursor de Pd ($\text{Pd}(\text{hfac})_2$) y reducido en H_2 puro, se obtuvo el material cuyas características se detallan en la tabla 6.1. En este caso, el volumen de microporo es el menor de todos los casos, $0.0111 \text{ cm}^3/\text{g}$, al igual que el área de microporo, $44.7 \text{ m}^2/\text{g}$, y la deposición de las partículas de Pd es la más irregular de todas las muestras llevando a agregados más grandes lo que podría justificar su baja actividad catalítica

ya que los sitios donde se encuentra la especie activa para la catálisis son mas escasos (figura 6.16) aunque la cantidad de Pd sea similar. Además, estas partículas bloquean los microporos o mesoporos menores de las paredes de los canales, lo que dificulta el paso del flujo de reactivos a través de la matriz porosa de la muestra. En este caso, la muestra CAT-5 no presenta la actividad catalítica que se esperaba. Por lo tanto, a la hora de sintetizar un buen catalizador tan importante es un soporte con las características adecuadas, volumen de microporo y S_{BET} , como la cantidad de Pd depositado y su distribución en dicho soporte.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Hitzler, M. G.; Smail, F. R.; Ross, S. K.; Poliakoff, M. *Organic Process Research & Development* **1998**, *2*, 137-146.
- (2) Licence, P.; Ke, J.; Sokolova, M.; Ross, S. K.; Poliakoff, M. *Green Chemistry* **2003**, *5*, 99-104.
- (3) Walsh, B.; Hyde, J. R.; Licence, P.; Poliakoff, M. *Green Chemistry* **2005**, *7*, 456-463.
- (4) Stevens, J. G.; Bourne, R. A.; Poliakoff, M. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 409-416.
- (5) Tsang, C. Y.; Street, W. B. *Chemical Engineering Science* **1981**, *36*, 993-1000.
- (6) Bourne, R. A., Thesis, University of Nottingham, 2008.
- (7) Galarneau, A.; Nader, M.; Guenneau, F.; Di Renzo, F.; Gedeon, A. *J. Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 8268-8277.
- (8) Pan, D. H.; Yuan, P.; Zhao, L. Z.; Liu, N. A.; Zhou, L.; Wei, G. F.; Zhang, J.; Ling, Y. C.; Fan, Y.; Wei, B. Y.; Liu, H. Y.; Yu, C. Z.; Bao, X. J. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 5413-5425.
- (9) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- (10) Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. American Chemical Society* **1998**, *120*, 6024-6036.
- (11) Morère, J.; Tenorio, M. J.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R.; Cabanas, A. *J. Supercritical Fluids* **2011**, *56*, 213-222.
- (12) Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antochshuk, V.; Jaroniec, M. *J. Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11465-11471.
- (13) Stevens, J. G.; Gomez, P.; Bourne, R. A.; Drage, T. C.; George, M. W.; Poliakoff, M. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 2727-2733.

Capítulo 7

*SÍNTESIS DE ÓPALOS INVERSOS
DE Pd – SiO₂
EN CO₂ SUPERCRÍTICO*

7.1. INTRODUCCIÓN

Siguiendo la estela de la síntesis de los materiales de Pd/SiO₂ – SBA-15, en este capítulo se aborda el estudio de otro tipo de soporte de sílice: ópalos inversos de SiO₂ con estructura de aerogel y la incorporación de nanopartículas de Pd a la matriz porosa para obtener materiales compuestos Pd – SiO₂. La fabricación de estos materiales se lleva a cabo mediante tres métodos de síntesis diferentes que se desarrollan a lo largo de este capítulo. Uno de los objetivos en la síntesis de estos materiales es la utilización combinada de la reacción sol – gel y la técnica de moldeado por réplica para obtener materiales de elevada porosidad que faciliten el transporte de sustancias a través de su matriz. Además, la utilización de CO₂ supercrítico como medio de reacción reduce las etapas de síntesis en el secado y separación de los materiales obtenidos.

La fabricación de materiales a escala nanométrica compuestos por óxidos metálicos está en continuo estudio y desarrollo por sus aplicaciones como catalizadores, como sensores y/o formando parte de dispositivos microelectrónicos o como células solares y de combustible.¹ Desde el punto de vista de los catalizadores, el óxido metálico juega un papel muy importante en la industria química y petroquímica. Los óxidos más utilizados en esta clase de procesos incluyen el óxido de aluminio, Al₂O₃, el óxido de silicio, SiO₂ y el óxido de titanio, TiO₂, los cuales presentan características químicas, físicas y catalíticas especiales. Para la fabricación de estos materiales existen gran variedad de rutas sintéticas: técnicas de precipitación, de descomposición, síntesis mediante moldeado, síntesis hidrotermal y mediante una reacción sol – gel. Solo algunas de éstas son llevadas a escala industrial ya que requieren un alto coste económico y energético para desarrollarse y el resultado de escalar el proceso no produce los resultados esperados desde el punto de vista económico.

El proceso sol – gel es una técnica típica para fabricar materiales cerámicos tipo óxido de silicio o materiales compuestos metal – óxido de silicio con diferentes morfologías. El método sol – gel es una técnica muy atractiva desde el punto de vista sintético ya que presenta varias ventajas respecto a los otros procesos sintéticos citados anteriormente y es que el resultado de la síntesis por reacción sol – gel proporciona rendimientos más elevados y con costes de operación tanto energético como económico mucho más bajos que las anteriores.² También la obtención de materiales de elevada pureza y homogeneidad incluso en sistemas multicomponentes, como los materiales compuestos metal/óxido de silicio, son atribuibles a la preparación del material mediante esta técnica. El conocimiento de la química

del proceso sol – gel y de los mecanismos físicos involucrados en las etapas de formación de los geles obtenidos ha experimentado un desarrollo considerable en los últimos años.

El proceso sol – gel se puede definir como la fabricación de materiales cerámicos, geles o vidrios a partir de la preparación de un sol y posterior eliminación del disolvente empleado. Se inicia con la hidrólisis del precursor y formación de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol) y condensación de este sol para formar un material sólido tridimensional lleno de disolvente llamado gel. Si el gel posee una estructura con dimensiones de milímetros se conoce como monolito.³

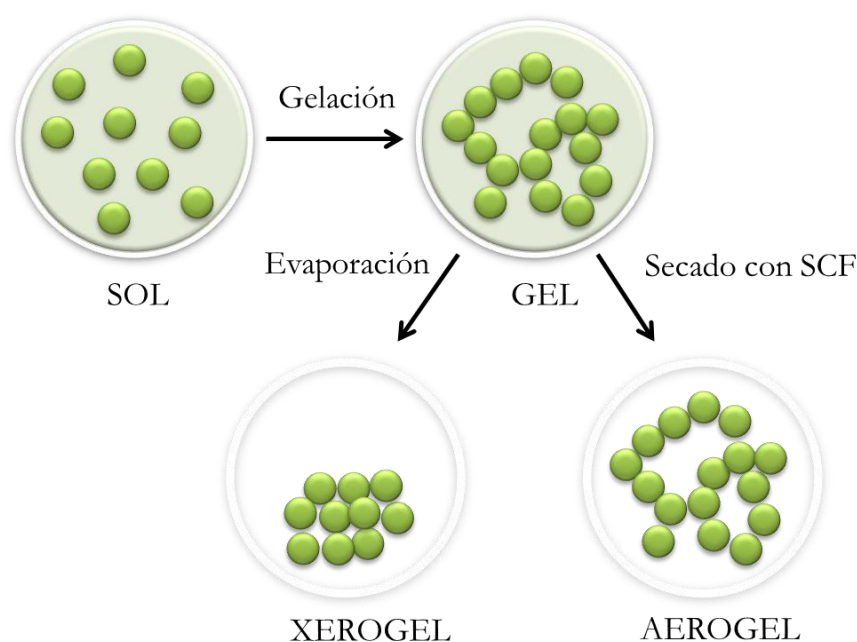


Figura 7.1. Esquema del proceso sol – gel para la formación de un xerogel y un aerogel.

Un gel es un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la fase dispersa es líquida. Presenta densidades parecidas a los líquidos, sin embargo su estructura se asemeja más a un sólido. Remplazando el líquido por un gas se obtiene un aerogel o un xerogel dependiendo del método de secado. En la figura 7.1 se representa de forma esquemática la formación de un xerogel y un aerogel. Para la formación de un xerogel se elimina el disolvente por evaporación generalmente al aire. Durante la evaporación, se produce el colapso de las partículas coloidales que forman el gel, que se distribuían en una estructura tridimensional, debido a las fuerzas capilares que provocan una contracción en los poros que forman la estructura del gel, dando lugar a un xerogel. Éste posee poros de pequeño tamaño y volumen de poro reducido. Para evitar el colapso de las partículas se desarrolla un nuevo método de secado aprovechando las propiedades de los fluidos supercríticos y es el secado con un SCF o secado supercrítico (*Supercritical Drying*, SCD). El fundamento principal de esta

técnica es mantener la estructura tridimensional original eliminando el disolvente y causando la menor contracción posible en la estructura de los poros del material. El secado de un gel mediante SCD da lugar a la obtención de un aerogel. La utilización de condiciones supercríticas elimina la interfase líquido – vapor del disolvente que rodea al gel y por tanto las fuerzas de capilaridad, permitiendo conservar en gran medida la estructura inicial, de manera que el aerogel obtenido después de la etapa de secado tiene una elevada porosidad con poros de mayor tamaño que un xerogel.⁴

La incorporación de nanopartículas metálicas sobre un soporte para la síntesis de catalizadores soportados, está limitada por el contacto entre el líquido y la fase sólida. La tensión superficial en la interfase SCF – soporte es más pequeña que la tensión superficial en la interfase sólido – líquido. Esto favorece la penetrabilidad del SCF en el interior de los poros del soporte y transportar los reactivos disueltos en él facilitando la formación de nanoestructuras.⁵ Otra ventaja de la utilización de los SCF en la síntesis de aerogeles reside en que muchas reacciones, tales como las reacciones de hidrólisis y de condensación de sales metálicas para la fabricación de óxidos metálicos, son muy lentas utilizando disolventes líquidos, sin embargo cuando se utiliza un SCF, por ejemplo acetona supercrítica, la temperatura de la reacción que se puede alcanzar es mayor, y a temperaturas más elevadas se facilita la formación de óxidos metálicos reduciendo el tiempo de la reacción. Además la facilidad para separar el SCF del material obtenido en la reacción por simple despresurización evita la etapa final de secado del material y por tanto se reduce el tiempo y el coste de la síntesis.⁶

La tecnología con fluidos supercríticos en el desarrollo de procesos de síntesis tiene como una de sus áreas de interés principal la fabricación de materiales con propiedades y características especiales que incluyen una elevada área superficial y elevada porosidad formando estructuras ordenadas bien definidas a las cuales no les afecte estructuralmente el proceso de secado.

7.1.1. Secado en condiciones supercríticas

La etapa de secado es una etapa necesaria a la hora de sintetizar materiales sólidos por procesos sol – gel. A presión atmosférica durante el proceso de secado el material sólido sufre de forma inevitable contracción en su estructura resultando sistemas microestructurados con un área superficial pequeña. El colapso de la microestructura es provocado por la fuerzas de capilaridad las cuales resultan de la existencia de la interfase

líquido – vapor en el interior de los poros de la matriz sólida. Las fuerzas de capilaridad provocan la reducción del tamaño de los poros y como consecuencia la matriz sólida se contrae en la fase líquida hasta que la fuerza ejercida por el líquido no puede soportar la rigidez del sólido provocando el colapso de la estructura. Este problema que ocurre en medio líquido se evita mediante un secado en condiciones supercríticas.⁷

El secado de materiales mediante el uso de un SCF se utiliza en la actualidad como una metodología habitual en la síntesis de aerogeles para mantener la estructura original de la fase sólida, pero esta no es su única aplicación ya que juega un papel muy importante en la síntesis directa mediante la técnica sol – gel en SCF que se comentará más adelante.

El secado en condiciones supercríticas consiste en eliminar el disolvente líquido del interior de los poros del gel por encima de la temperatura y la presión crítica del disolvente. Cuando el líquido se encuentra en condiciones supercríticas no existe la interfase líquido – vapor y por tanto la presión producida por las fuerzas de capilaridad no existe.

Existen dos métodos diferentes para el secado en condiciones supercríticas:⁸ secado supercrítico a alta temperatura (*High Temperature Supercritical Drying*, HTSCD) y secado supercrítico a baja temperatura (*Low Temperature Supercritical Drying*, LTSCD). En ambos casos durante el secado se evita cruzar la línea de equilibrio líquido – vapor del líquido que se desea eliminar de la matriz porosa.

El método a alta temperatura (HTSCD) se representa esquemáticamente en la figura 7.2 y consta de tres etapas:

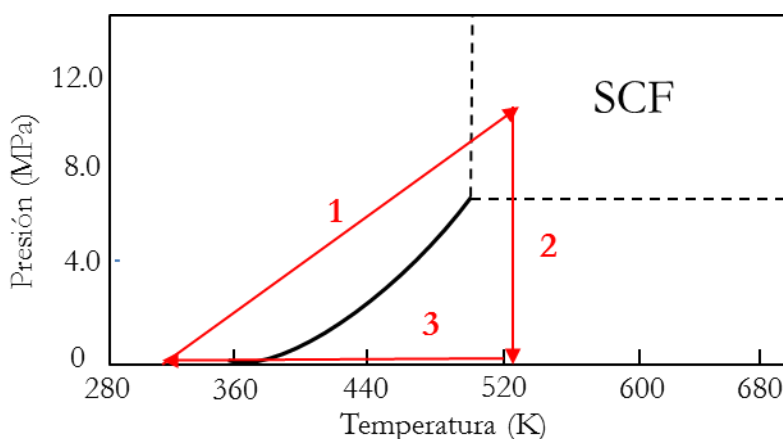


Figura 7.2. Esquema del proceso de secado supercrítico a alta temperatura.

En primer lugar, el gel se introduce con el disolvente líquido en un autoclave (en este ejemplo en concreto se utiliza como disolvente metanol). Se aumenta lentamente la

temperatura y como consecuencia también la presión hasta superar la temperatura y la presión crítica del disolvente, en este instante se alcanza el estado supercrítico, para este ejemplo concreto se obtiene metanol supercrítico (etapa 1). Se mantiene durante un tiempo estas condiciones antes de pasar a la segunda etapa. En la etapa 2, se produce un descenso de la presión por despresurización eliminando el disolvente a temperatura constante. Cuando se alcanza la presión atmosférica, se enfría lentamente el reactor hasta la temperatura ambiente evitando atravesar la línea líquido – vapor del disolvente durante el secado (etapa 3) obteniendo un aerogel.⁸

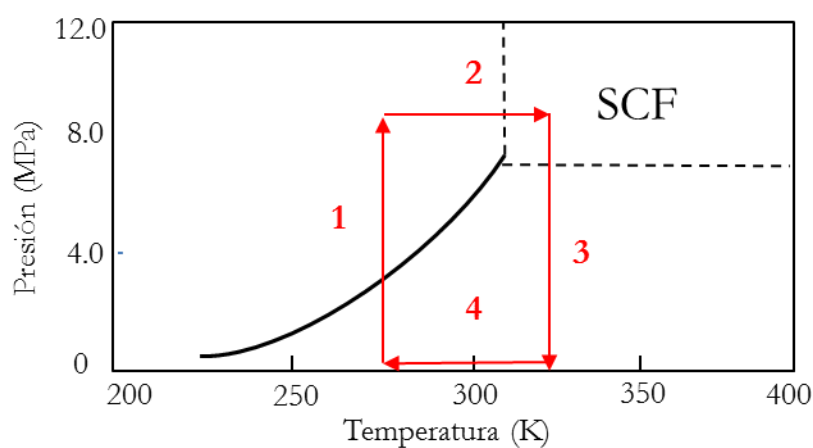


Figura 7.3. Esquema del proceso de secado supercrítico a baja temperatura.

Otro método para secar un gel en condiciones supercríticas es el secado supercrítico a baja temperatura que se ilustra en la figura 7.3. En este caso el disolvente del gel es remplazado por un SCF antes del secado. El SCF que vaya a remplazar el líquido debe tener la temperatura crítica cercana a la temperatura ambiente, por esta razón el scCO₂ es la mejor opción para llevar a cabo este proceso. Este método de secado tiene la ventaja de que se realiza a baja temperatura ($T < 313$ K) y presiones moderadas ($P < 8.0$ MPa).

En la primera etapa, el gel que se ha formado con el disolvente se introduce dentro de un reactor sellado, al interior del cual se impulsa CO₂ líquido a temperaturas menores de 290 K hasta alcanzar una presión por encima de 8.0 MPa. En este momento en el reactor se encuentra el gel con el disolvente y CO₂ líquido cuya misión es remplazar el disolvente del interior de los poros del gel o ser capaz de solubilizar dicho disolvente. La mezcla se calienta aumentando la temperatura lentamente hasta alcanzar condiciones supercríticas (etapa 2). Una vez que el sistema se encuentra por encima de T_c y la P_c de la mezcla, el sistema se despresuriza lentamente hasta alcanzar la presión atmosférica (etapa 3). Por último el sistema se enfría lentamente hasta temperatura ambiente obteniendo un aerogel (etapa 4).⁸

En ambos métodos de secado, bien a alta temperatura o a baja temperatura, la despresurización del sistema debe realizarse lentamente ya que una fuerte caída de presión durante la etapa de eliminación del SCF podría provocar un brusco descenso en la presión en el interior de los poros provocando el colapso de la microestructura.

Para diseñar procesos de secado hay que tener en cuenta dos aspectos fundamentales: la solubilidad y la difusividad de los disolventes en el SCF.⁴ Respecto a la solubilidad de distintos compuestos en SCF, y concretamente en scCO_2 se ha desarrollado anteriormente el capítulo 4 dedicado a la solubilidad de compuestos organometálicos en scCO_2 y modelos de correlación de datos experimentales. De una manera similar, se debe medir la solubilidad de los disolventes que se emplean en el secado supercrítico, generalmente de naturaleza orgánica como por ejemplo los alcoholes metanol y etanol, en scCO_2 . El equilibrio de fases de estos sistemas es conocido y se recogen en la bibliografía.⁹

Con respecto a la difusividad de los disolventes en SCF, ésta depende en mayor medida de la temperatura en lugar de la presión. Durante el proceso de secado a mayor temperatura se favorece la transferencia de masa teniendo la presión un impacto en la transferencia de masa muy bajo.¹⁰ Sin embargo, a presiones elevadas el secado del gel es generalmente mejor, no por la variación en la difusividad si no por el aumento de la solubilidad de los disolventes y en el H_2O que pudiera contener el sistema.

7.1.2. Reacción directa Sol – Gel en SCF

El proceso sol – gel también puede llevarse a cabo enteramente en un fluido supercrítico como el scCO_2 . Sui y Charpentier han revisado recientemente la síntesis de óxidos metálicos nanoestructurados por proceso sol – gel en SCF.⁴

Los aerogeles más estudiados son los aerogeles de sílice. En los últimos años están recibiendo mucha atención por su potencial aplicación tecnológica; son materiales nanoestructurados con elevada área superficial, muy porosos, con baja densidad y baja constante dieléctrica, transparentes, y químicamente inertes. Su densidad puede variar desde 0.0019 g/cm^3 hasta 0.9 g/cm^3 , con una porosidad elevada, próxima al 90 %, con poros de tamaño de orden nanométrico que dan lugar a superficies específicas entre 600 y $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

La síntesis de aerogeles de sílice puede extenderse a otros óxidos utilizando los precursores correspondientes. Como precursores del metal (M) se suelen utilizar alcóxidos metálicos del tipo $\text{M} - \text{OR}$, siendo R un resto hidrocarbonado, aunque también se pueden

utilizar distintas sales metálicas. En general, la química del proceso sol – gel consta de las siguientes etapas:

1. Hidrólisis:



2. Condensación:



En primer lugar se produce la reacción de hidrólisis del precursor seguida de la reacción de condensación. Ambas reacciones son catalizadas en medio ácido o básico. Los productos secundarios de este proceso hidrólisis – condensación son agua y el alcohol correspondiente al resto hidrocarbonado y se eliminan mediante extracción supercrítica.

Si se utilizan alcóxidos metálicos como precursores el alcohol generado durante la etapa de hidrólisis es muy soluble en scCO₂ de manera que el equilibrio de las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se desplaza a la derecha.

Los parámetros que influyen en la síntesis y por tanto en las propiedades de los aerogeles de sílice obtenidos mediante reacción sol – gel son fundamentalmente la concentración del precursor en el medio, la cantidad de agua en la síntesis y el pH. Dependiendo del pH se favorecen las reacciones de hidrólisis o condensación, antes descritas, pudiéndose variar las propiedades del aerogel correspondiente. Controlando estos parámetros se pueden obtener aerogeles con diferentes morfologías ya que se pueden modificar la forma y el tamaño de los aerogeles de los óxidos de sílice obtenidos. Los tipos de morfologías que se pueden sintetizar son: monolitos, partículas esféricas, fibras, nanotubos y nanohilos.

Además, es muy importante el estudio de la solubilidad de los reactivos que intervienen en la reacción sol – gel cuando ésta se lleva a cabo en medio supercrítico ya que la mayor o menor solubilidad de los reactivos tiene un enorme impacto en el rendimiento de la reacción, en la microestructura del material final y por supuesto en el coste económico y ambiental del proceso. Un SCF adecuado para su uso como disolvente en una reacción sol – gel es aquel en el cual los reactivos tienen una solubilidad elevada y los productos una solubilidad baja o

nula. Esto facilita la formación de la nanoestructura del aerogel y su separación de los excesos de reactivos y/o subproductos de reacción.

Generalmente, el aumento de la temperatura favorece la solubilidad de los reactivos en el SCF al igual que el aumento de la presión. Este último comportamiento es más pronunciado a presiones cercanas a la presión crítica, puesto que el aumento de la densidad del disolvente es muy grande con pequeñas variaciones en la presión. El efecto de la temperatura es más complicado, ya que se producen cambios tanto en la densidad del SCF como en la presión de vapor del soluto. A temperaturas elevadas se producen dos efectos: aumenta la presión de vapor del sólido favoreciendo su disolución en el SCF y disminuye la densidad del SCF provocando la disminución de la solubilidad. Estos efectos junto con el fenómeno de entrecruzamiento se han analizado con detenimiento en el capítulo 3 dedicado a la solubilidad de compuestos organometálicos en scCO_2 .

Otro punto a destacar es la baja solubilidad del agua (subproducto de la reacción de condensación) en scCO_2 . Esto facilita el control de la reacción de hidrólisis que es importante para la formación de estructuras bien definidas. Además, la débil interacción de las moléculas de agua con las moléculas de CO_2 hace posible la formación de micelas al añadir surfactantes en el proceso sol – gel.^{4,11}

En la bibliografía se encuentran algunos ejemplos de fabricación de aerogeles directamente en SCF. La mayor parte de los ejemplos se refieren a SiO_2 y TiO_2 .

La primera vez que se sintetizó un aerogel de SiO_2 en scCO_2 fue en 1997 por Loy et al.¹² Estos autores llevaron a cabo la síntesis de monolitos de aerogeles de sílice por reacción de un precursor de sílice, TMOS, con 1,4 – bis(trietoxisilil)benceno directamente en scCO_2 entre 308 y 318 K y 41.4 MPa. Utilizaron ácido fórmico como catalizador en lugar de H_2O , como se hace en la síntesis convencional, ya que el H_2O tiene una solubilidad muy baja en scCO_2 y es difícil de eliminar. La cantidad de ácido fórmico empleado fue entre un 13 y 36 %. Se obtuvieron monolitos de sílice de elevada porosidad.

Moner – Girona et al.¹³, inspirados en el trabajo anterior, han llevado a cabo la reacción directa sol – gel utilizando también ácido fórmico para catalizar la descomposición del precursor de sílice, TEOS, en scCO_2 . Las condiciones de reacción fueron en un intervalo de temperatura de 313 – 368 K y un intervalo de presión de 10.0 – 15.0 MPa. Tras la reacción sol – gel con tiempos de entre 1 y 48 horas, obtuvieron en todos los casos, un sólido blanco

totalmente seco, libre de disolvente y sin restos de los reactivos líquidos. La caracterización de dicho sólido mostró micropartículas de aerogeles de sílice con áreas entre 400 y 600 m²/g.

La síntesis de aerogeles de sílice utilizando precursores como tetraetilortosilicato (TEOS) y tetrametilortosilicato (TMOS) disueltos directamente en scCO₂ presenta ventajas con respecto al método sol – gel convencional, ya que se elimina la etapa de secado y se reduce el tiempo de reacción en la etapa de gelación y/o condensación.⁴ Ambos precursores son muy solubles en scCO₂.

Mokaya y Poliakoff¹⁴ fueron pioneros en la síntesis de esferas huecas de sílice utilizando como medio de reacción una emulsión acuosa en scCO₂. La síntesis se llevó a cabo a partir de copolímeros de bloque y TEOS en agua a temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla fue transferida a un reactor de alta presión y llevada a 313 K y 20.0 MPa con scCO₂. Tras 45 horas de reacción, se despresurizó el reactor lentamente y se obtuvo un sólido blanco que tras calcinación, para eliminar el surfactante, dio como resultado partículas esféricas huecas con diámetro entre 1 – 5 µm y áreas específicas entre 700 y 800 m²/g. Además, presentan mesoporosidad en las paredes con una distribución de tamaños con máximo de diámetro de poro en torno a 10 nm.

Ghosh et al.¹⁵ han sintetizado películas de SiO₂ en scCO₂ con un surfactante catiónico fluorado y TEOS como precursor de sílice. Además, han estudiado la influencia del scCO₂ en la síntesis tratando las películas de SiO₂ formadas antes de eliminar el surfactante. La síntesis se lleva a cabo en disolución acuosa y posteriormente, las películas son tratadas en scCO₂ a temperaturas de 298 y 318 K y presiones de 6.9 – 17.2 MPa. Se obtienen películas de SiO₂ mesoporosas con un espesor de la pared de 1 µm. El efecto que produce el CO₂ es el aumento del espaciado entre los mesoporos que forman la película. El espaciado es mayor cuanto mayor es la presión del CO₂ y por tanto los poros se expanden. Este efecto se debe a la elevada difusividad del CO₂ y a su facilidad para penetrar entre las cadenas de polímero del surfactante produciendo el hinchamiento del mismo y por tanto tras su eliminación se obtienen películas de aerogeles de SiO₂ con tamaños de poros mayores que las no tratadas en scCO₂.

La síntesis de TiO₂ por proceso sol – gel ha aumentado significativamente en los últimos años debido a su interés tecnológico. Reverchon et al.¹⁶, Papet et al.¹⁷ han llevado a cabo la síntesis de TiO₂ en CO₂/H₂O a partir de la hidrólisis de un precursor de dióxido de Ti (tetraisopropóxido de Ti (IV), TTIP). Recientemente Alonso et al.¹⁸ han estudiado la

influencia de las variables de operación: presión, temperatura, concentración del cosolvente y del precursor de Ti y el tiempo de residencia. Estas variables influyen en la solubilidad de los compuestos en scCO_2 modificado con el cosolvente, en la transferencia de masa, en la reacción de hidrólisis y en la nucleación y en el crecimiento de las partículas de TiO_2 . Por tanto influyen en las características del compuesto final y en su posterior aplicación.

Otro tipo de materiales sintetizados a partir de una reacción directa sol – gel en scCO_2 son los materiales compuestos SiO_2 – polímero. Durante el proceso sol – gel, las moléculas del precursor inorgánico son transportadas por el scCO_2 que difunde a través de la matriz polimérica gracias a su elevada difusividad y a su capacidad de hinchar el polímero facilitando la infiltración del precursor inorgánico y asegurándose de que la distribución del precursor inorgánico es homogénea en la matriz polimérica.

Sun et al.¹⁹ han preparado un material compuesto polipropileno (PP) – SiO_2 en dos etapas: la primera de ellas consiste en la impregnación de películas de PP con el precursor TEOS en scCO_2 a 353 K y densidad de CO_2 de 11.2 mol/dm^3 ; y la segunda etapa consiste en la hidrólisis y condensación del TEOS confinado en el interior de la matriz polimérica en una disolución acuosa ácida. El material obtenido es un material híbrido orgánico – inorgánico, SiO_2 – PP con microestructura en la que se encuentran depositadas partículas esféricas de sílice con un diámetro entre 20 – 60 nm distribuidas homogéneamente por la matriz de PP.

Charpentier et al.²⁰ han sintetizado un material compuesto SiO_2 – polietileno en una sola etapa combinando el proceso sol – gel con el secado utilizando scCO_2 . La impregnación y reacción de TEOS/TMOS se lleva a cabo a 333 K y 20.7 MPa en scCO_2 sobre polietileno durante 24 horas. Tras la reacción de condensación se obtiene un material totalmente seco de polietileno con partículas de SiO_2 con un tamaño entre 50 – 100 nm. Durante el proceso de síntesis llevan a cabo la monitorización del proceso mediante análisis cromatográfico gases – masas (GS-MS) para investigar el mecanismo de policondensación del alcóxido de silicio en scCO_2 mediante el análisis de los intermedios de reacción del proceso sol – gel. De esta forma, demuestran que el TMOS es más reactivo que el TEOS ya que además de la reacción de condensación principal del proceso sol – gel típico da lugar a otra reacción sol – gel paralela a la reacción principal.

Otros materiales compuestos son los aerogeles de SiO_2 con partículas de metales u óxidos metálicos. Morley et al.^{21,22} han sintetizado materiales compuestos metal – aerogel de SiO_2 con precursores de Ag y Pd vía impregnación del aerogel de sílice previamente

sintetizado en scCO₂, pero otros autores llevan a cabo la síntesis combinada del aerogel vía ruta sol – gel e impregnación con el precursor metálico.

Jespersen et al.²³ han sintetizado aerogeles de sílice mediante reacción directa sol – gel en scCO₂ con TMOS como precursor de sílice, ácido fórmico como catalizador de la reacción y un precursor de Pd, N,N'-bis(1,1,1,3,5,5,5)heptafluoro-2,4-pentanodiiminato de Paladio (II) (Pd(hfpdi)₂) a 313 K y 50.0 MPa durante 48 horas. Tras 24 horas de reacción se incrementó la temperatura hasta 423 K y se mantuvo la presión constante a 50.0 MPa durante 22 horas para reducir el precursor de Pd y obtener partículas de Pd metálico. Tras la reacción se extrajeron durante 6 horas con scCO₂ los subproductos de la reducción a 423 K. Los materiales obtenidos por Jespersen et al. son aerogeles compuestos de Pd - SiO₂ con áreas específicas en torno a los 470 m²/g y con aplicación en catálisis como demuestran en su trabajo catalizando la reacción de hidrogenación en mezcla H₂/scCO₂ del 2,5 dihidro-2,5-dimetoxifurano.

A la vista de estos procedimientos en el capítulo de esta tesis se ha llevado a cabo la síntesis de aerogeles de SiO₂ dopados con partículas de Pd mediante el proceso sol – gel en scCO₂ a través de dos rutas de síntesis que se explican con detalle en los apartados siguientes. En la primera de ellas se impregna el aerogel de SiO₂ previamente sintetizado con el precursor de Pd. Ambos procesos se realizan en scCO₂. En la segunda ruta de síntesis se lleva a cabo la reacción simultánea del precursor de SiO₂ y del precursor de Pd en scCO₂. Los materiales obtenidos por cada una de las rutas de síntesis son comparados.

7.1.3. Síntesis de ópalos inversos de SiO₂ en scCO₂ con estructura de aerogel

Los ópalos son cristales coloidales formados por partículas monodispersas que presentan opalescencia, que es el cambio de coloración al cambiar el ángulo de observación de luz, asemejándose a los ópalos naturales.

Los ópalos sintéticos están formados por ordenamientos de esferas monodispersas de SiO₂ o por partículas poliméricas (verdaderos cristales coloidales). Estos ópalos se pueden usar como moldes para la infiltración y reacción de precursores sobre ellos. Después de producirse la reacción, se elimina el molde y se obtiene la réplica inversa al ópalo, es decir el ópalo inverso.

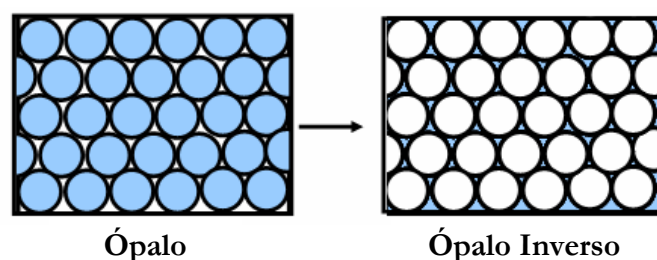


Figura 7.4. Representación esquemática de un ópalo y un ópalo inverso.

En la figura 7.4 se representa un esquema muy sencillo para entender lo que es un ópalo y su réplica, un ópalo inverso. En este esquema las esferas de color azul representarían las partículas monodispersas de SiO_2 o las partículas poliméricas. Tras la infiltración y reacción de un precursor, se elimina el ópalo que actúa como molde y se obtienen esferas vacías o huecos, que en la figura corresponderían con las esferas blancas. Los huecos entre esferas azules, entre los ópalos, que antes de la reacción estaban vacíos, después de la reacción están rellenos del material que se ha sintetizado en la reacción, obteniéndose los ópalos inversos.

Los ópalos inversos tienen propiedades ópticas muy interesantes derivadas de su estructura ya que el tamaño de las partículas que los forman se encuentra en el rango de la luz visible y se utilizan como cristales fotónicos (filtros de la radiación en intervalos de luz determinados), pigmentos o sensores. Además, los ópalos inversos son materiales estructurados con macroporos lo que permite el transporte de sustancias a través de ellos. Pueden ser utilizados como microrreactores, en células electroquímicas, en catálisis o en membranas de separación.^{24,25}

La síntesis de ópalos inversos de SiO_2 puede llevarse a cabo en medio líquido infiltrando un precursor en el ópalo y llevándose a cabo la reacción química. Cuando la reacción es de tipo sol – gel, se requiere el uso de grandes cantidades de disolvente y un gasto

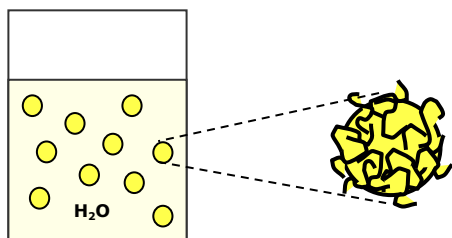


Figura 7.5. Suspensión acuosa de partículas de PS con grupos hidrofílicos en la superficie.

energético muy alto sobre todo en las etapas de secado. Sin embargo, si se utiliza el scCO_2 como medio de reacción; al ser un gas en condiciones normales, se elimina completamente por despresurización, no deja residuos y no se necesita etapa de secado final obteniéndose directamente aerogel estructurado. Estas ventajas se han aprovechado para desarrollar un nuevo método

más sostenible para la fabricación de ópalos inversos de SiO_2 en scCO_2 .²⁶⁻²⁸

Los ópalos se preparan a partir de suspensiones acuosas de partículas monodispersas de poliestireno (PS) o látex. Estas partículas de PS son microesferas decoradas en su superficie con diferentes grupos hidrofílicos. Las partículas se obtienen por reacción de copolimerización en emulsiones acuosas sin surfactante junto a monómeros de ácido metacrílico (MA), ácido acrílico (AA) y ácido itacónico (IA) a distinta concentración.²⁹ La relación molar de estireno (S) con cada monómero es: 17:1 (PS:MA); 14:1 (PS:AA); y 17:1 (PS:IA).³⁰ También se lleva a cabo la copolimerización con mezcla de MA y IA (PS-MA-IA) con una relación molar entre los monómeros de PS:MA:IA de 50:1:2. Las suspensiones son dializadas durante 4 semanas en agua para eliminar los restos de monómero sin polimerizar. Estos materiales han sido sintetizados por el Prof. E. Enciso del dpto. de Química Física I de la UCM. A estas suspensiones acuosas, se les añade una pequeña cantidad de ácido benzosulfónico (ABS) o ácido p-toluensulfónico (p-TSA) y por centrifugación y/o evaporación del disolvente se obtienen los ópalos o cristales coloidales. Son materiales ordenados en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (fcc) que presentan iridiscencia al reflejar la luz sobre ellos.

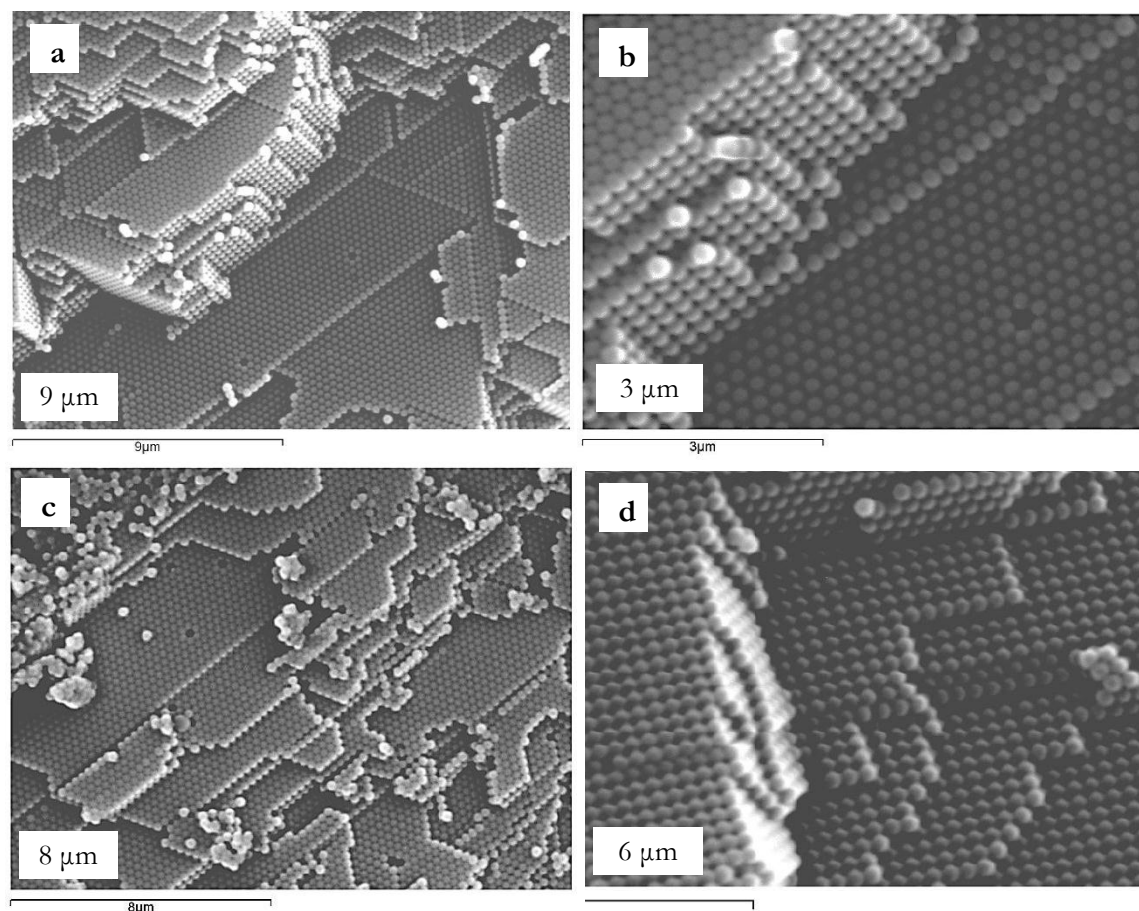


Figura 7.6. Imágenes SEM de un ópalo o molde polimérico de PS-MA-IA.

En la figura 7.6 se muestran imágenes SEM de estos ópalos o cristales coloidales que se van a utilizar como moldes poliméricos para la síntesis de ópalos inversos de SiO_2 . Son moldes formados por esferas de PS modificadas empaquetadas en ordenamientos tridimensionales en un sistema cúbico compacto fcc.²⁶ Tanto en la figura 7.6.a y 7.6.c se ven los distintos planos y terrazas que forman la red tridimensional. La figura 7.6.b y d son ampliaciones de las imágenes 7.6.a y c, respectivamente, y en ellas se distingue la morfología y el tamaño de las esferas de PS-MA-IA de aproximadamente 350 nm.

El método para fabricar ópalos inversos de SiO_2 se basa en la técnica de moldeado por réplica. Esta técnica consiste en la utilización de los ópalos o cristales coloidales, como los que se muestran en la figura 7.6, a modo de moldes sobre los que se hace reaccionar un precursor disuelto en un disolvente. Tras la reacción se elimina el molde y se obtiene la réplica inversa del material de partida. La diferencia entre el procedimiento habitual y el que se emplea en la síntesis de aerogeles en este trabajo, es la sustitución del disolvente líquido por scCO_2 , eliminando de esta manera la etapa de secado que se tiene que realizar en el procedimiento convencional, disminuyendo el gasto de energía del proceso y de reactivos y obteniendo materiales totalmente libres de residuos de disolvente.

La utilización de moldes en la síntesis de materiales es un aspecto muy interesante a tener en cuenta ya que permite sintetizar materiales con una morfología y estructura deseada y perfectamente definida. El uso de scCO_2 además facilita el transporte de los reactivos que participan en la reacción sol – gel hacia el interior del molde ya sea un material polimérico o un material poroso y la reacción se produce en el interior de los mismos obteniendo el óxido del metal deseado. Tras la reacción sol – gel, el molde se elimina normalmente con un tratamiento térmico o por reacción química.⁶ Además, la técnica de moldeado por réplica es un método muy atractivo de cara a su implementación a nivel industrial ya que los moldes suelen ser polímeros con bajo coste y de fácil eliminación.

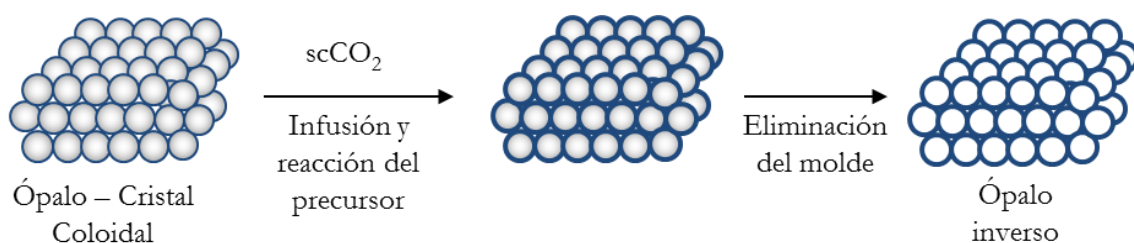


Figura 7.7. Técnica de moldeado por réplica.

Aplicando esta técnica se ha demostrado la síntesis de ópalos inversos de SiO₂. Los materiales producidos presentan una elevada área superficial y una estructura ordenada de poros, siendo materiales macroporosos ordenados de paredes mesoporosas.^{26,27}

En la figura 7.7 se representa un esquema de la técnica de moldeado por réplica en scCO₂. Se parte de los ópalos o cristales coloidales sintetizados anteriormente. Se introduce el molde en el reactor en un vial, el precursor cerámico en otro vial, siempre en exceso, y agua destilada. Como precursor se utiliza TEOS o TMOS. Ambos precursores son muy solubles en scCO₂. La solubilidad del TEOS a 313 K y 8.4 MPa es 3.27 % en masa³¹. Se cierra el reactor y se introduce en un baño termostático a 313 K. Se llena con CO₂ que es impulsado por una bomba de pistón lentamente hasta alcanzar la presión de trabajo. Se lleva a cabo la reacción a 313 K y 8.5 MPa durante 1 – 3 horas. La reacción del TEOS o TMOS se produce en la superficie de las esferas del molde. Esta reacción es catalizada por el ácido que se había añadido previamente y queda depositado en la superficie de las partículas de látex, marcando, en cierta manera, la formación de la sílice. El proceso de descomposición de TEOS o TMOS parece seguir las etapas del proceso sol – gel como se describe en las reacciones descritas desde 7.1 a 7.3. Para el caso concreto de TEOS o TMOS se sustituye la forma general del precursor metálico por Si(OR)₄ como se describe a continuación:

1ª Etapa de hidrólisis:



2ª Etapa de condensación:



donde: X = R, H.

El alcohol (ROH) que se genera como producto tanto en la etapa de hidrólisis como en la etapa de condensación se disuelve en el medio de reacción, en el scCO₂, por tanto la desaparición del alcohol desplaza las reacciones hacia los productos. Como no se utiliza más que scCO₂ como medio de reacción, los subproductos de reacción H₂O y CO₂ son extraídos del medio de reacción directamente obteniéndose, tras la eliminación del molde, verdaderos aerogeles estructurados de SiO₂.

Tras la reacción, se despresuriza el reactor lentamente durante 0.5 – 2 horas. Al abrir el reactor se observa que parte del precursor cerámico queda sin reaccionar, ya que los experimentos se llevan a cabo en exceso de TEOS, y se obtiene el molde u ópalo recubierto

de SiO₂. Se elimina el molde por calcinación a 773 K (con una rampa de calentamiento hasta 573 K a 1 K/ min y desde 573 a 773 K a 0.5 K/ min) durante 3 horas y se obtienen los ópalos inversos de SiO₂.

Los ópalos inversos de SiO₂ sintetizados en scCO₂ tienen una característica muy interesante y es que presentan elevada porosidad. Por un lado, son materiales macroporosos (poseen poros de tamaño superior a 50 nm) ya que el tamaño de los huecos de las esferas que forman el molde están en torno a 300 - 350 nm, aunque se puede utilizar moldes con tamaños de partículas desde 100 hasta 500 nm, variando así el tamaño del macroporo. Y por otro lado, los macroporos tienen las paredes mesoporosas, es decir presentan pequeños poros en las paredes con tamaños comprendidos entre 2 y 50 nm, ya que se trata de aerogeles estructurados producidos directamente en scCO₂. Estos materiales pueden llegar a tener un área superficial de hasta 500 m²/g.

Los ópalos inversos de SiO₂ sintetizados en scCO₂ mediante esta técnica pueden ser utilizados como soportes para catalizadores. Los catalizadores de Pd soportado pueden catalizar numerosas reacciones químicas entre ellas reacciones de hidrogenación tanto en medio líquido como en scCO₂. Estas aplicaciones se presentan también en esta tesis doctoral. Por tanto, a continuación se describen detalladamente las rutas de síntesis para incorporar la especie metálica, en este caso Pd y PdO, en los ópalos inversos de SiO₂.

7.2. REACTOR DE ALTA PRESIÓN

Los experimentos de síntesis de los ópalos inversos de SiO₂ con y sin Pd se han llevado a cabo en reactores cerrados de alta presión disponibles en nuestro laboratorio.³² Los reactores tienen capacidad de 60 cm³ y permiten llevar a cabo procesos hasta temperaturas de 353 K y presiones de 30.0 MPa. Un esquema de un reactor de alta presión se muestra en la figura 7.8.

El reactor consta de un tubo cilíndrico de acero inoxidable de diámetro externo 60 mm, espesor de la pared de 5 mm y 100 mm de longitud. Se cierra con dos piezas encajadas en el tubo de acero y selladas con dos o-rings de NBR cuyo diámetro interno es de 41 mm y su espesor de 5 mm. La pieza de entrada está perforada por dos tubos de acero inoxidable, uno para la entrada del gas al reactor de 1/4" de diámetro y el otro, salida del gas, también de 1/4" de diámetro que está unido a través de una unión reductora a un tubo de 1/16". Las piezas utilizadas para la construcción de las líneas de entrada y salida de gases son Swagelok y las llaves de cierre de las vías de HIP.

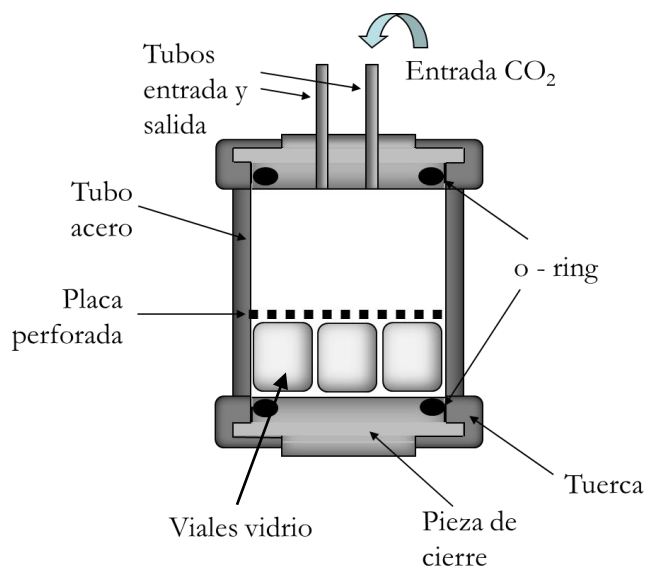


Figura 7.8. Esquema del reactor de alta presión.

El interior del reactor es una pieza única totalmente hueca. En ella se introducen los viales de vidrio donde se colocan los distintos reactivos y componentes para cada síntesis (molde, precursor, agua,...) y se tapan con una placa de acero inoxidable perforada. Esta placa evita que tanto a la entrada de CO₂ como a la salida tras la reacción, los reactivos se dispersen por la base del reactor.

En la figura 7.9 se muestra un esquema del montaje experimental completo para la fabricación de los materiales. Con este montaje en concreto, el reactor se calienta en un baño termostático PolyScience modelo 9101. En otros casos, el reactor se puede calentar mediante un horno, una camisa o directamente con cintas calefactoras. El baño termostático puede trabajar a temperaturas entre 275 y 363 K. Además, el baño forma parte del sistema de termostatación de las bombas utilizadas para impulsar el fluido supercrítico al interior del reactor.

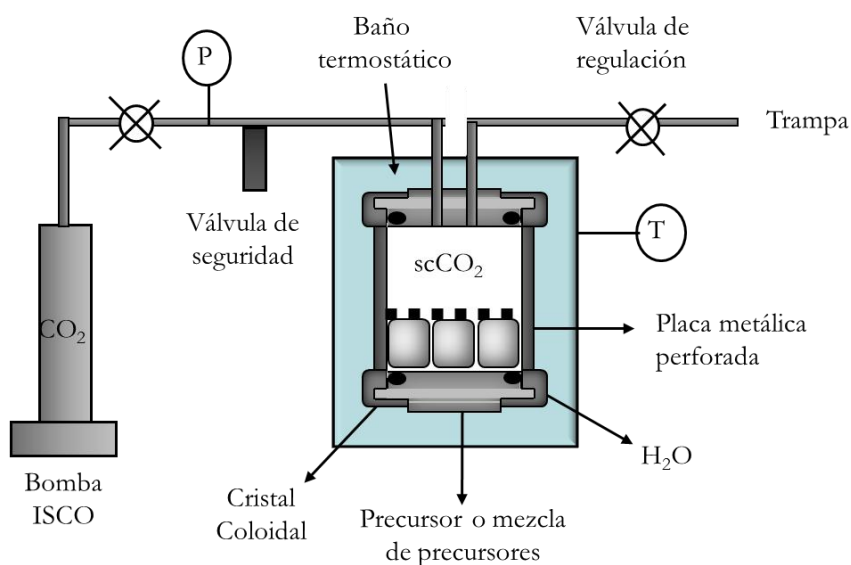


Figura 7.9. Dispositivo experimental utilizado en la fabricación de materiales.

El dispositivo experimental incluye una válvula de alivio Swagelok. La presión en el interior del reactor se mide con un transductor de presión Druck Ltd. En la línea de salida

del reactor existe una válvula de regulación que permite controlar la velocidad de despresurización.

7.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta tesis se ha llevado a cabo tanto la síntesis del soporte como la incorporación de la especie metálica en los ópalos inversos bien por impregnación del ópalo inverso de SiO_2 con un precursor de Pd adecuado o bien por reacción simultánea del precursor de SiO_2 y del precursor de Pd sobre el molde. Los ópalos inversos de SiO_2 presentan elevada porosidad ya que cuentan con macroporos que facilitan el transporte de sustancias o reactivos a la superficie del catalizador. Por otro lado, los ópalos inversos de SiO_2 presentan paredes mesoporosas al tratarse de aerogeles sintetizados en scCO_2 que proporcionan al material un área superficial elevada característica muy importante y necesaria para que la catálisis sea efectiva. La existencia de poros de geometría y tamaño bien definidos puede ser de utilidad para modelar procesos catalíticos.

Los experimentos de síntesis de ópalos inversos de Pd – SiO_2 se han llevado a cabo en el reactor de alta presión descrito anteriormente. Los detalles de los experimentos realizados así como las características de los materiales obtenidos se resumen en la tabla 7.1.

Los materiales utilizados son agua destilada, tetraetilortosilicato (TEOS, 99 %), tetrametilortosilicato (TMOS, 99 %), ácido benzosulfónico (ABS, 99 %), hexafluoroacetilacetato de Pd ($\text{Pd}(\text{hfac})_2$) y cloruro de Pd (PdCl_2) proporcionados por Sigma – Aldrich. Como gases se utilizan CO_2 (pureza > 99.99 %) y “forming gas”, 5 % H_2 y 95 % N_2 (pureza > 99.999 %) proporcionados por Air Liquide. Los cristales coloidales poliméricos que se han empleado como moldes están descritos en el apartado 7.1.3 de este capítulo y están compuestos por:

- PS-MA-IA con un tamaño de partícula de 350 nm y relación molar PS:MA:IA de 50:1:2 que ha sido impregnado con 0.004, 0.008 y 0.014 mM ABS/g (muestras OSi -1 – OSi - 3, respectivamente y muestras OPd - 3 – OPd - 5 de la tabla 7.1)
- PS-MA con concentración de 2.1 % mol de MA respecto a PS y un tamaño de partícula de 250 nm (muestra OPd - 6); PS-MA relación molar: 12.1 % mol de MA respecto a PS y un tamaño de partícula 170 nm (muestra OPd - 8).
- PS-AA con concentración de 5 % mol de AA respecto a PS y un tamaño de partícula 300 nm (muestra OPd - 7).

En un experimento típico el precursor y el molde polimérico se introducen directamente en viales separados dentro del reactor. En el tercer vial se introduce una pequeña cantidad de H₂O. Se cierra y se introduce dentro del baño termostático que se encuentra a la temperatura de trabajo. Las bombas impulsan el CO₂ al interior del reactor a la temperatura de trabajo hasta alcanzar la presión deseada. El CO₂ disuelve el precursor de Si y solubiliza una pequeña cantidad de H₂O que es necesaria para iniciar la reacción de hidrólisis del precursor sobre la superficie de las partículas que están impregnadas con ácido benzosulfónico que cataliza la reacción. Se lleva a cabo la reacción y, transcurrido el tiempo necesario, se abre el reactor. Se sacan los viales, que se han tarado previamente, y se pesan en una balanza analítica AND GR – 200. Por diferencia de pesada antes y después de la reacción y/o de la impregnación se calculan los incrementos de masa y por tanto la cantidad de precursor impregnado.

De forma más detallada se describen a continuación las tres metodologías empleadas en la síntesis de ópalos inversos de Pd – SiO₂. En la primera ruta de síntesis o vía 1 se lleva a cabo la impregnación del precursor de Pd en los ópalos inversos de SiO₂ previamente sintetizados en scCO₂. La segunda ruta de síntesis o vía 2 implica la reacción simultánea del TEOS y el precursor un Pd en scCO₂ sobre el cristal coloidal polimérico. Y en la tercera ruta o vía 3 el TEOS reacciona sobre el molde polimérico impregnado con PdCl₂.

7.3.1. Impregnación de ópalos inversos de SiO₂ previamente sintetizados con Pd(hfac)₂ en scCO₂

La primera vía consiste en impregnar ópalos inversos de SiO₂ previamente sintetizados con Pd(hfac)₂ en scCO₂ a 313 K y 8.5 MPa (muestras OPd - 1 y OPd - 2). Este precursor es muy soluble en scCO₂ como se ha demostrado en el capítulo 3 de este trabajo, con una solubilidad superior al 3 % en masa a 313 K y 8.5 MPa.

Un esquema de la metodología empleada se muestra en la figura 7.10.

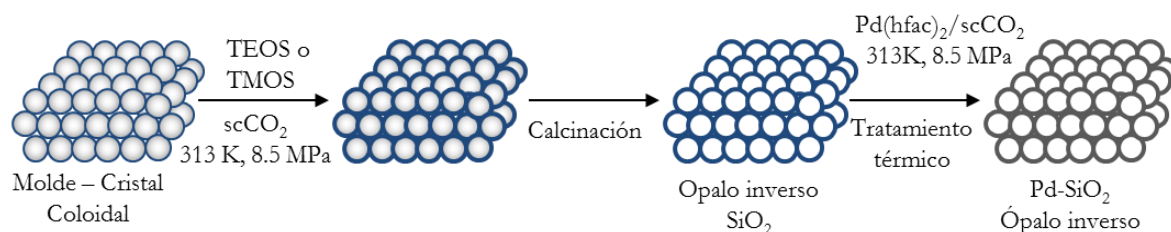


Figura 7.10. Reacción del precursor de sílice sobre el molde polimérico a 313 K y 8.5 MPa en scCO₂ y reacción de Pd(hfac)₂ sobre el ópalo inverso de SiO₂.

Las dos primeras etapas del proceso corresponden a la síntesis de ópalos inversos de SiO_2 que se detallan en el apartado 7.1.3 de este capítulo. Los ópalos inversos de SiO_2 utilizados en esta vía se obtienen a partir de una suspensión acuosa de partículas poliméricas monodispersas de composición PS-MA-IA con distintas cantidades de ABS. Por evaporación al aire se obtienen los ópalos o cristales coloidales con distintas concentraciones de catalizador ácido que se utilizan como moldes para la reacción de condensación del TEOS. La concentración de ácido en los moldes poliméricos de PS-MA-IA se ha variado entre 0.004 y 0.014 mM ABS/g (muestras OSi -1 – OSi - 3). Sobre estos moldes se hace reaccionar TEOS o TMOS. La cantidad de TEOS o TMOS introducida en el reactor representa un 2 % en masa con respecto a la masa del CO_2 introducido a 313 K y 8.5 MPa. Después de la reacción y despresurización del reactor, se elimina el molde polimérico en aire a 773 K, obteniéndose ópalos inversos de SiO_2 (tabla 7.1).

El precursor de Pd se impregna entonces en los ópalos inversos de SiO_2 anteriormente sintetizados, concretamente se utilizan las muestras OSi - 1 y OSi - 2. Se introducen dentro del reactor dos viales de vidrio, en uno de ellos se coloca el ópalo inverso de SiO_2 y en el otro el precursor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$. Se cierra el reactor, se introduce dentro del baño termostático a la temperatura de trabajo y se conecta la línea de entrada a las bombas termostatizadas a 313 K que impulsarán el CO_2 al interior del reactor que está a la misma temperatura. Las bombas pueden trabajar tanto a caudal constante como a presión constante. El llenado del reactor se realiza lentamente a un caudal máximo de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ de CO_2 para evitar que éste al entrar disperse la muestra sólida por el interior del reactor durante el proceso de llenado. El volumen de CO_2 añadido cuando la presión dentro del reactor alcanza 8.5 MPa, es aproximadamente 60 cm^3 . El scCO_2 disuelve al $\text{Pd}(\text{hfac})_2$, e infiltra e impregna el ópalo inverso de SiO_2 donde el compuesto organometálico de Pd queda adsorbido. El tiempo de impregnación es de aproximadamente unas 18 horas.

Transcurrido este tiempo, el reactor se despresuriza durante 0.5 – 1 hora y se abre. Se sacan los viales, que se han tarado previamente, y se pesan en una balanza analítica. Con los pesos antes y después de la impregnación se calculan los incrementos de masa.

Por último, el $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ impregnado en la matriz de SiO_2 se descompone mediante tratamiento térmico primero en aire a 773 K durante 3 horas (con una rampa de calentamiento hasta 573 K a 1 K/min y de 573 a 773 K a 0.5 K/min) para dar PdO y después se reduce en un horno tubular con “forming gas” (5 % H_2 y 95 % N_2) a 573 K con una rampa de temperatura de 1 K/min durante 18 horas. Se comparó la reducción del PdO a

573 y 673 K con una misma muestra y no se encontraron diferencias en la reducción a la temperatura más elevada. También se ha probado la descomposición del material impregnado con Pd(hfac)₂ directamente en H₂/N₂ (5 % H₂ y 95 % N₂) a 573 y 673 K. En este caso el material presenta algunas impurezas por lo que se ha preferido el tratamiento térmico en las dos etapas antes mencionadas. No se ha probado la reducción directa del precursor en H₂ a alta presión al no ser un procedimiento que se pueda emplear en los materiales sintetizados por la vía 2 y 3 en las que se requiere eliminar el molde polimérico.

7.3.2. Reacción e impregnación simultánea de TEOS y Pd(hfac)₂ sobre moldes poliméricos

La segunda vía de síntesis se muestra esquematizada en la figura 7.11. Se basa en la reacción de impregnación simultánea de TEOS y Pd(hfac)₂ con el objetivo de reducir el número de etapas en la síntesis de aerogel – ópalos inversos de Pd – SiO₂. Las muestras OPd - 3 – OPd - 5 de la tabla 7.1 han sido obtenidas por esta vía. Para ello, se introducen en el reactor cuatro viales. En uno de ellos se coloca el ópalo o molde polimérico PS-IA-MA previamente impregnado con el catalizador ácido en la fase acuosa, en otro vial se coloca el TEOS o TMOS, en el tercero Pd(hfac)₂ y en el último agua destilada. También se puede disolver previamente el Pd(hfac)₂ en TEOS e introducir ambos reactivos en el mismo vial. El ABS actúa de catalizador para la reacción de condensación del TEOS según se explica en el apartado 7.1.3 mientras que el precursor de Pd no reacciona en estas condiciones. El reactor se llena con CO₂ a 313 K y 8.5 MPa siguiendo el procedimiento descrito anteriormente y se mantiene a estas condiciones durante 1 – 3 horas.

Después de la reacción, el reactor se despresuriza lentamente durante 0.5 – 2 horas. Por calcinación en un horno a 773 K, con una rampa de calentamiento hasta 573 K a 1 K/min y de 573 a 773 K a 0.5 K/min, durante 3 horas se elimina el molde y se descompone el precursor de paladio.

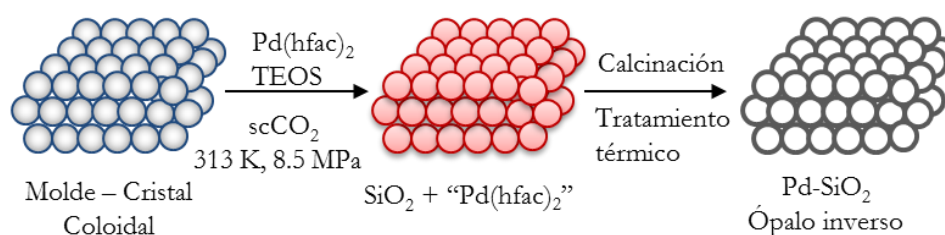


Figura 7.11. Reacción simultánea de TEOS y Pd(hfac)₂ sobre moldes poliméricos a 313 K y 8.5 MPa en scCO₂.

El material obtenido es un ópalo inverso de $\text{PdO} - \text{SiO}_2$. Las partículas de PdO no son activas en muchas aplicaciones catalíticas por lo tanto es necesaria una etapa de reducción adicional. El PdO se reduce a Pd metálico mediante un tratamiento térmico en un horno tubular con “forming gas” (5 % H_2 y 95 % N_2) a 673 K durante 18 horas y se obtienen ópalos inversos de $\text{Pd} - \text{SiO}_2$.

7.3.3. Reacción de TEOS sobre un molde polimérico impregnado con PdCl_2

La tercera vía de síntesis de estos materiales compuestos (figura 7.12) es diferente a las anteriores, ya que se parte de una suspensión acuosa de partículas monodispersas de poliestireno (PS), látex, modificado con grupos hidrofílicos en su superficie. La composición de los látex está modificada con una pequeña cantidad de ácido metacrílico (MA), 2.1 % mol MA respecto a PS o ácido acrílico (AA) 5 % mol AA respecto a PS. A estas dos suspensiones se les añade una pequeña cantidad de PdCl_2 (entre 5 y 20 mg de PdCl_2) y se deja en contacto durante 48 horas para que el precursor se adsorba sobre las partículas del látex. Por centrifugación se forman los ópalos o cristales coloidales con paladio en la superficie, molde-“ PdCl_2 ”.

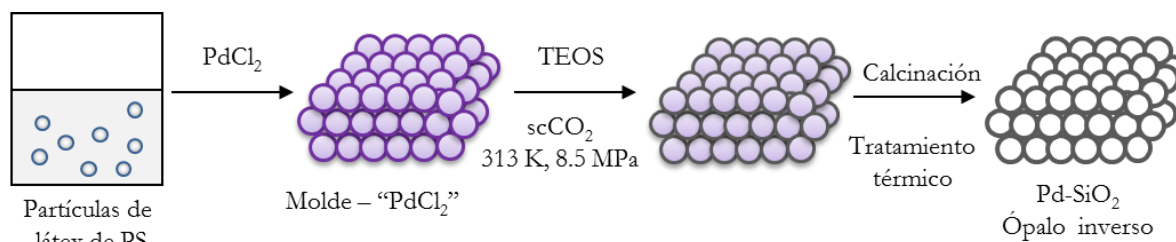


Figura 7.12. Reacción de TEOS sobre un molde polimérico impregnado con PdCl_2 a 313 K y 8.5 MPa en scCO_2 .

En el reactor de alta presión se introducen tres viales, en uno de ellos el molde-“ PdCl_2 ”, en otro TEOS y un tercero con agua destilada. En este caso no se necesita catalizador ácido como en las vías anteriores, ya que el Pd actúa como catalizador en la reacción de condensación del TEOS. Se cierra el reactor y se llena de CO_2 por el procedimiento descrito anteriormente. La reacción de descomposición de TEOS sobre el molde-“ PdCl_2 ” se lleva a cabo durante 1 – 4 horas a 313 K y 8.5 MPa. Después de 0.5 – 2 horas de despresurización, se elimina el molde por calcinación a 773 K durante 3 horas. Se obtienen ópalos inversos de $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ (muestras OPd - 6 y OPd - 7, tabla 7.1).

7.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al igual que se han descrito las 3 vías de síntesis por separado en el apartado anterior, la discusión de los resultados en la caracterización de estos nuevos materiales se va desarrollar igualmente de forma independiente para cada vía de síntesis empleada.

7.4.1. Caracterización de ópalos inversos de SiO₂

Una de las técnicas de caracterización habituales utilizada para el estudio de la morfología de estos materiales es la microscopía electrónica de barrido (SEM).

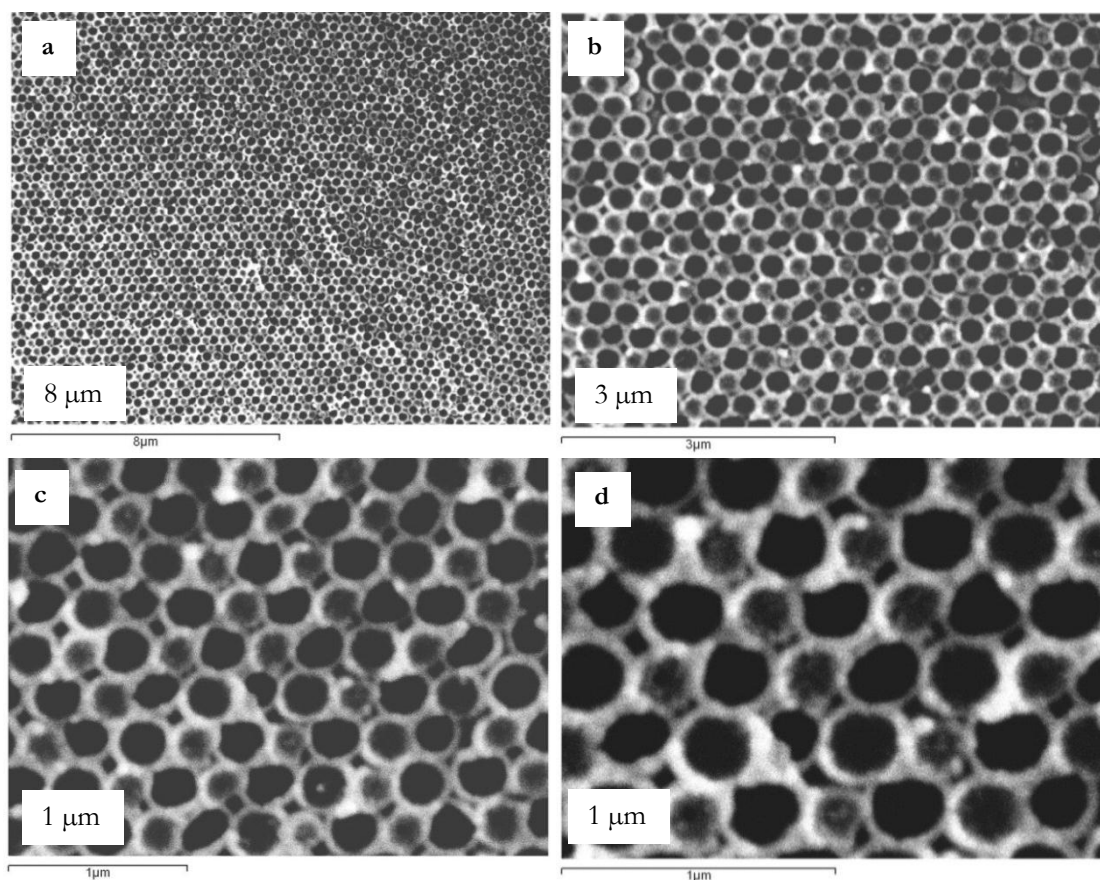


Figura 7.13. Ópalos inversos de SiO₂ sintetizados a partir del molde polimérico PS-MA-IA impregnado con 0.004 mM ABS/g molde polimérico (muestra OSi - 1), por reacción con TMOS a 313 K y 8.5 MPa en scCO₂.

Las imágenes SEM que se muestran en la figura 7.13 corresponden a la muestra OSi - 1 de la tabla 7.1. En esta figura se observan los ópalos inversos de SiO₂ sintetizados a partir de un ópalo de PS-MA-IA con TEOS en scCO₂ a 313 K y 8.5 MPa. Son imágenes de la superficie del material. Se observan claramente las esferas huecas de SiO₂, es decir los ópalos inversos. La figura 7.13.a es una imagen general del material. En la imagen 7.13.b, c y d se diferencian las esferas y no se ven esferas ni deformadas ni agregadas unas con otras.

Tabla 7.1. Resumen de los experimentos de síntesis de ópalos inversos de SiO₂ y Pd – SiO₂, indicando la composición del molde, el precursor, la ruta de síntesis, el tratamiento térmico, la composición del material obtenido, el porcentaje de Pd en el ópalo inverso obtenido por EDX en SEM y el área superficial (S_{BET}).

Muestra	Molde	Precursor	Tratamiento térmico	Composición del material	% mol Pd por EDX (SEM)	S _{BET} m ² /g
OSi - 1	PS-IA-MA 0.004 mM ABS/g molde	TMOS	aire 775 K	SiO ₂	-	518
OSi - 2	PS-IA-MA 0.008 mM ABS/g molde	TEOS	aire 775 K	SiO ₂	-	417
OSi - 3	PS-IA-MA 0.014 mM ABS/g molde	TEOS	aire 775 K	SiO ₂	-	244
OPd - 1	SiO ₂ (muestra OSi - 1)	0.13 % masa Pd(hfac) ₂	aire 775 K aire 775 K + H ₂ /N ₂ 673 K	PdO-SiO ₂ Pd-SiO ₂	<1 % mol Pd 0.6-1.2 % mol Pd	
OPd - 2	SiO ₂ (muestra OSi - 2)	0.15 % masa Pd(hfac) ₂	aire 775 K aire 775 K + H ₂ /N ₂ 673 K	PdO-SiO ₂ Pd-SiO ₂	0.5-1.3 % mol	340
OPd - 3	PS-IA-MA 0.014 mM ABS/g molde	10 % mol Pd(hfac) ₂ + TEOS viales separados	aire 775 K aire 775 K + H ₂ /N ₂ 673 K	PdO-SiO ₂ Pd-SiO ₂	1.8-3.2 % mol	447
OPd - 4	PS-IA-MA 0.014 mM ABS/g molde	Disolución 2.3 % mol Pd(hfac) ₂ + TEOS	aire 775 K aire 775 K + H ₂ /N ₂ 673 K	PdO-SiO ₂ Pd-SiO ₂	por debajo del límite de detección	206
OPd - 5	PS-IA-MA 0.014 mM ABS/g molde	Disolución 11 % mol Pd(hfac) ₂ + TEOS	aire 775 K aire 775 K + H ₂ /N ₂ 673 K	PdO-SiO ₂ Pd-SiO ₂	0.5-1.3 % mol	376
OPd - 6	PS-MA (2.1 % mol MA) PdCl ₂	TEOS	aire 775 K	PdO-SiO ₂	< 10 % mol	
OPd - 7	PS-AA (5.0 % mol AA) PdCl ₂	TEOS	aire 775 K	PdO-SiO ₂	-	
OPd - 8	PS-MA (12.1 % mol MA) PdCl ₂ , pH = 4.5 y 10			PS-MA/PdCl ₂		

Se pueden observar también los huecos vacíos que existen entre esferas adyacentes consecuencia de que la reacción se lleva a cabo en la superficie de las esferas del molde y en la fase gas, formando una réplica inversa de los ópalos de partida. El tamaño de las esferas huecas es aproximadamente de 300 nm mientras que las partículas del molde utilizado eran de 350 nm. La pequeña contracción de la red es debida a la condensación del molde sobre la superficie y tiene lugar durante las etapas de reacción del precursor y eliminación del molde por calcinación. La contracción, sin embargo es mucho menor en estas condiciones que cuando se lleva a cabo en medio líquido.²⁷

En la figura 7.14 se muestran imágenes de SEM de los ópalos inversos de SiO₂ sintetizados a 313 K y 8.5 MPa en scCO₂ por reacción de TEOS sobre un molde polimérico de PS-MA-IA impregnado con 0.008 mM ABS/g de molde (muestra OSi – 2). Se observa claramente la formación de la réplica inversa del molde. Se ven los distintos planos correspondientes al empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (fcc). La figura 7.14.b es una ampliación de la imagen 7.14.a en la que se muestran las esferas huecas correspondientes a los macroporos con un tamaño aproximado de 330 nm, y los huecos vacíos entre esferas adyacentes consecuencia de que la reacción se lleva a cabo en fase fluida y ocurre únicamente en la superficie de las esferas que componen el molde.

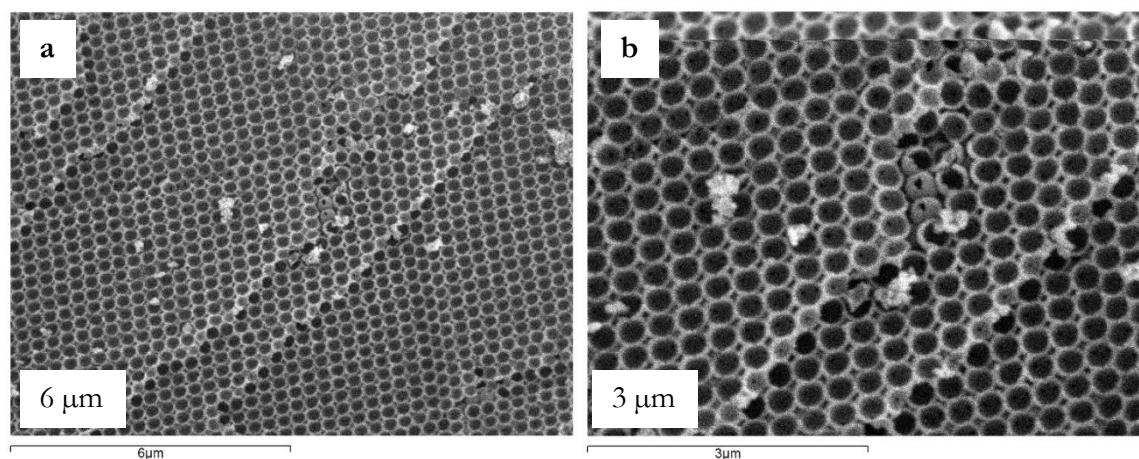


Figura 7.14. Ópalos inversos de SiO₂ sintetizados a partir del molde polimérico PS-MA-IA impregnado con 0.008 mM ABS/g molde polimérico (muestra OSi - 2), por reacción con TEOS a 313 K y 8.5 MPa en scCO₂.

En la tabla 7.1 se detalla la composición inicial de partida de los moldes utilizados para sintetizar las muestras OSi – 1 y OSi – 2 que se observan en las figuras 7.13 y 7.14 respectivamente. En estos dos casos, la concentración de ácido y el precursor de sílice utilizado en la síntesis son diferentes. Para la muestra OSi – 1 la concentración de ABS es

0.004 mM/g molde y el precursor utilizado ha sido TMOS, mientras que en la muestra OSi – 2 la concentración de ABS es 0.008 mM/g molde y el precursor utilizados ha sido TEOS. Estas diferencias, provocan una disminución en la S_{BET} que presentan ambas muestras de ópalos inversos de SiO_2 . A mayor concentración de ABS en el molde original, menor es la S_{BET} . Este efecto se ha estudiado en un trabajo anterior encontrándose que cuanto mayor es la concentración del catalizador ácido en el molde polimérico, más gruesas son las paredes del material de sílice obtenido, desapareciendo parcialmente las conexiones entre las paredes de los macroporos y produciéndose el llenado parcial de los huecos tetraédricos y octaédricos que forman las esferas huecas de los ópalos inversos, y la disminución del área superficial total de la muestra.³²

A partir de estos materiales se sintetizan los ópalos inversos de Pd – SiO_2 por impregnación con el precursor organometálico $\text{Pd}(\text{hfac})_2$. La impregnación siempre se llevó a cabo con exceso de precursor en scCO_2 a 313 K y 8.5 MPa.

7.4.2. Caracterización de ópalos inversos de PdO-SiO_2 y Pd-SiO_2 sintetizados mediante vía 1

Los ópalos inversos de Pd – SiO_2 (muestras OPd - 1 y OPd - 2) se obtuvieron a partir de los ópalos inversos de SiO_2 sintetizados previamente (tabla 7.1, muestras OSi - 1 y OSi - 2) por impregnación con 0.13 y 0.15 % peso de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$, respectivamente, siguiendo la primera vía de síntesis, esquematizada en la figura 7.10.

La figura 7.15 muestra los difractogramas de XRD de la muestra OPd – 1 tratada térmicamente en aire a 773 K (b) y con tratamiento posterior en H_2/N_2 a 573 K (a). En ambos difractogramas se observa una banda a 20° perteneciente a la SiO_2 amorfa. En la muestra OPd – 1 (a) se observan dos picos a valores de 2θ de 40° y 46.7° correspondientes a Pd metálico (JPDS 01 46-1073). También aparecen picos menores que no se han identificado y que probablemente se deban a impurezas que han aparecido en el material como consecuencia del tratamiento térmico directamente en H_2/N_2 ; el material resultante es Pd – SiO_2 . En el difractograma de rayos X de la muestra OPd – 1 (b) tratada en aire a 773 K, aparece igualmente que en el anterior, una banda a 20° correspondiente a la sílice amorfa y otro pico a 34° que se ha identificado como PdO (JPDS 01 46-1024, por tanto el material resultante es PdO – SiO_2 . En ambas muestras los picos identificados son muy anchos lo que sugiere tamaños de partículas muy pequeñas.

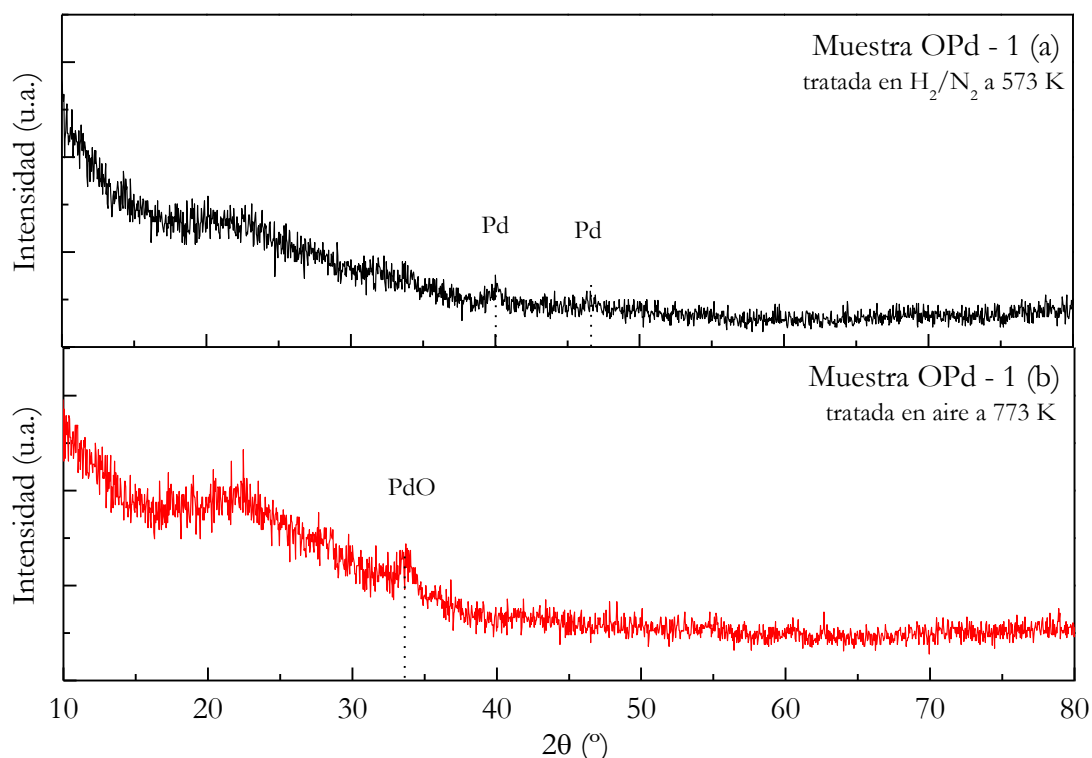


Figura 7.15. XRD de ópalos inversos de PdO – SiO₂ y Pd – SiO₂ obtenidos en scCO₂ a 313 K y 8.5 MPa seguido de diferente tratamiento térmico (muestra OPd – 1, tabla 7.1).

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de estos ópalos inversos se muestran en la figura 7.16. En la figura 7.16.(a – c) el material fue PdO – SiO₂. En las figuras 7.16.(d – g), el material fue Pd – SiO₂. El material está compuesto por esferas huecas de SiO₂ (macroporos) ordenadas en un empaquetamiento fcc. En las imágenes se observa como la estructura ordenada del material no se altera con la impregnación del precursor de Pd.

En la figura 7.16.a se muestra la proyección del ópalo inverso PdO – SiO₂ a lo largo de la dirección (111). Se pueden ver claramente los huecos octaédricos (Oh) y tetraédricos (Th). Las pequeñas partículas más oscuras que aparecen dispersas en la matriz porosa son partículas de PdO. En la imagen 7.16.b se muestra una ampliación de estas partículas de PdO donde se puede ver que el tamaño de las mismas se encuentra entre 2 y 10 nm. Por análisis EDX de esta muestra en las imágenes SEM y TEM se obtiene que la cantidad de Pd es próxima al 1 % en mol sobre SiO₂. Esta cantidad es menor de la esperada, ya que por diferencia de pesada antes y después de la impregnación, la cantidad de Pd por el incremento de masa obtenido podía haber llegado al 2 % en mol sobre SiO₂.

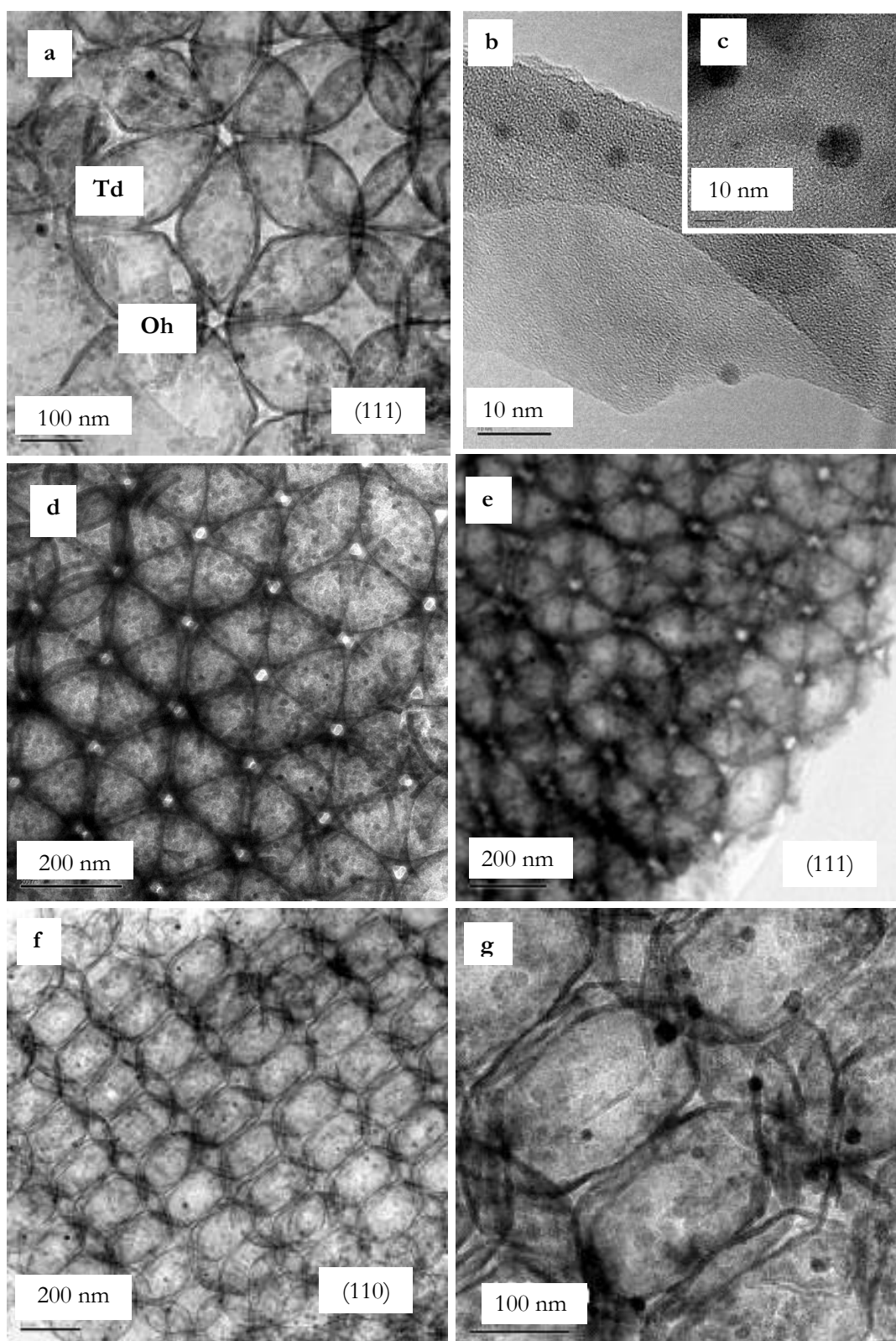


Figura 7.16. Imágenes TEM de los ópalos inversos de PdO – SiO₂ (a – c) y Pd – SiO₂ (d – g) sintetizados por impregnación de Pd(hfac)₂ sobre los ópalos inversos de SiO₂ a 313 K y 8.5 MPa en scCO₂ (muestra OPd - 1).

Para intentar explicar este hecho se estudió el comportamiento térmico del Pd(hfac)₂ mediante análisis termogravimétrico (TGA). Se realizó el análisis termogravimétrico del precursor Pd(hfac)₂ puro y de la muestra OPd - 1 impregnada en corrientes de O₂ y de N₂ (figura 7.17). Los resultados obtenidos en ambos medios son similares.

Como se aprecia en la figura 7.17, el Pd(hfac)₂ puro sublima a temperaturas próximas a 383 K y no deja residuo. Sin embargo, el análisis termogravimétrico de la muestra OPd - 1 presenta un escalón a ca. 343 K debido a la adsorción de agua y otros dos escalones, el primero a temperaturas próximas a 383 K y el otro entre 508 y 523 K, consecuencia de la sublimación y descomposición de Pd(hfac)₂, respectivamente.

El análisis TGA de la muestra OPd - 1 indica que aproximadamente la mitad del Pd(hfac)₂ que se impregna en el ópalo inverso de SiO₂ sublima entre 383 y 438 K y la otra mitad se descompone entre 508 y 523 K. Esto explicaría que la cantidad de Pd impregnado sea menor de lo calculado inicialmente con las diferencias de pesos antes y después de la impregnación.

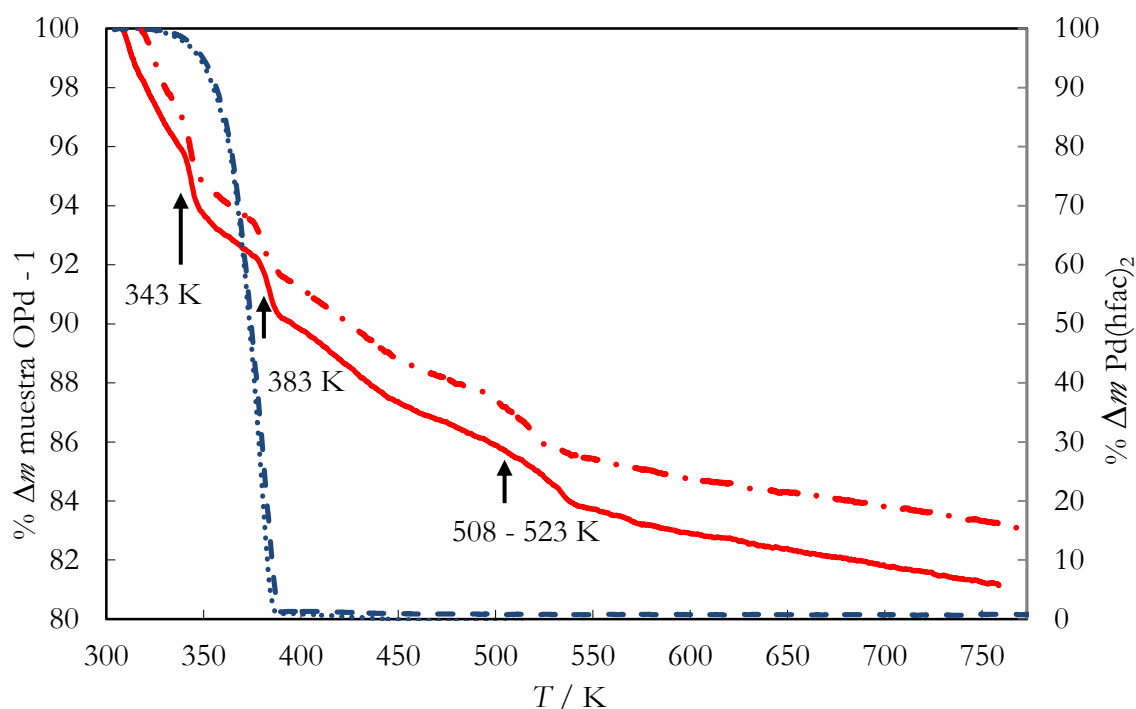


Figura 7.17. TGA de Pd(hfac)₂ puro en O₂ (—) y N₂ (....) y ATG de la muestra OPd - 1 obtenida por impregnación de un ópalo inverso de SiO₂ con Pd(hfac)₂ en scCO₂ a 313 K y 8.5 MPa en O₂ (- · -) y N₂ (—)

También se estudió la descomposición del Pd(hfac)₂ adsorbido sobre el ópalo inverso de SiO₂ directamente en H₂/N₂ a 573 y 673 K. Como se ha comentado anteriormente, por

difracción de rayos X se comprobó la aparición de pequeños picos sin identificar que sugieren la aparición de impurezas en la muestra debido posiblemente a restos de carbono formados durante la descomposición térmica del precursor provenientes del ligando orgánico (figura 7.15).

Como ya se ha mencionado las figuras 7.16.(d – g) muestran imágenes TEM de la muestra OPd - 1 tratada en H_2/N_2 a 573 K durante 18 horas. Las figuras 7.16.d y e corresponden a la proyección del ópalo inverso de Pd – SiO_2 a lo largo de la dirección (111) y las figuras 7.16.f y g corresponden a la proyección a lo largo de la dirección (110). En todas ellas se observa como las partículas de Pd se distribuyen uniformemente por la matriz porosa de SiO_2 , llegando a tener tamaños entre 5 y 10 nm.

Similares resultados se obtienen para la muestra OPd – 2 en cuyo proceso de fabricación se ha variado la concentración de precursor de Pd.

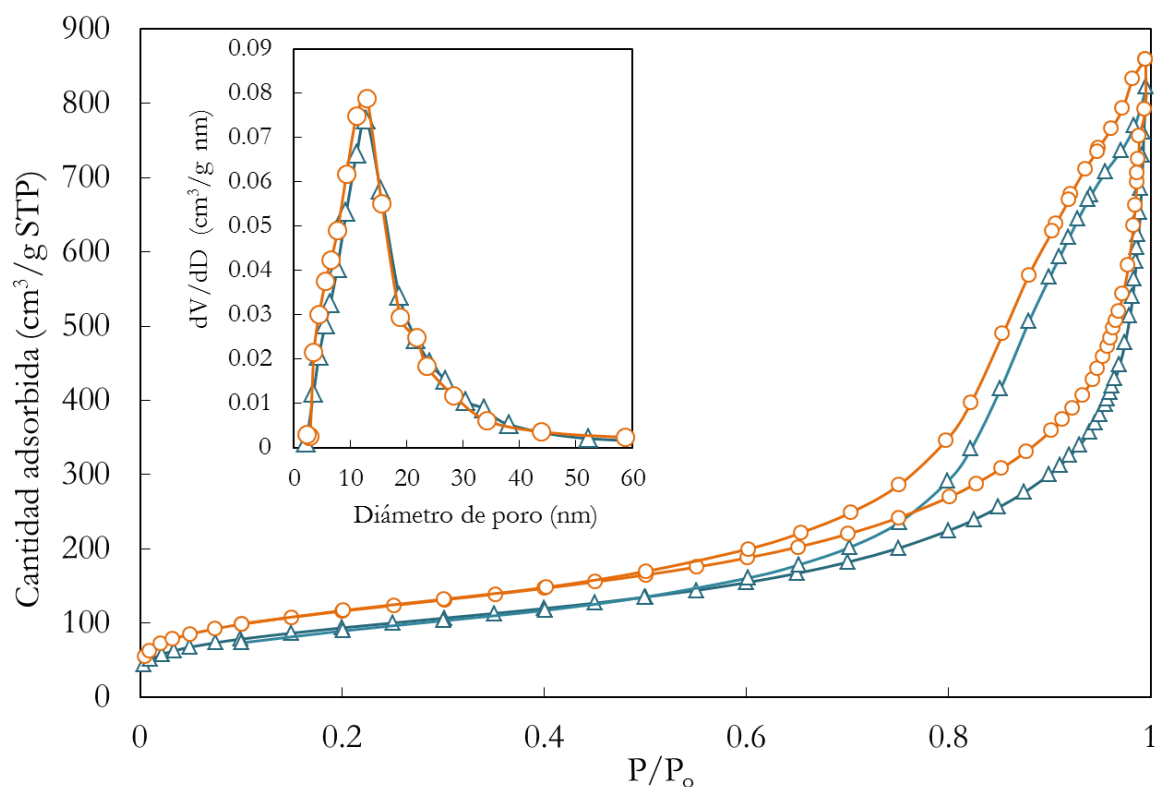


Figura 7.18. Isothermas de adsorción y desorción de: (○) ópalos inversos de SiO_2 (muestra OSi - 2) y (△) Pd – SiO_2 (muestra OPd - 2) sintetizados en $scCO_2$ a 313 K y 8.5 MPa; la figura interior es la distribución del tamaño de poro de ambas muestras obtenida de la rama de desorción.

También se estudió el efecto de la incorporación de Pd en la porosidad del material. En la figura 7.18 se comparan las isothermas de adsorción de N_2 de ópalos inversos de SiO_2 sintetizados a partir moldes de PS-IA-MA (0.008 mM ABS/g molde) con TEOS (tabla 7.1,

muestra OSi - 2) con los ópalos inversos de Pd – SiO₂ obtenidos por impregnación de estos con una disolución de 0.15 % en peso de Pd(hfac)₂ a 313 K y 8.5 MPa durante 18 horas seguido de tratamiento térmico (muestra OPd - 2).

La forma de las isothermas de adsorción y desorción en las muestras OSi - 2 y OPd - 2 es muy parecida. Corresponde a una isoterma del tipo IV con su ciclo de histéresis característico que se asocia con condensación capilar en mesoporos y el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. Las áreas BET de estas muestras son de 417 m²/g para el ópalo inverso de SiO₂ (muestra OSi - 2) y 340 m²/g para el ópalo inverso de Pd – SiO₂ sintetizado a partir de la muestra anterior (muestra OPd - 2). Después de la impregnación del material con el precursor metálico se produce una disminución en el área. Esto es debido a la ocupación por parte de las partículas de Pd de parte de los poros de la matriz de SiO₂, por lo tanto el área superficial BET disminuye. Las distribuciones del tamaño de poro se obtienen a partir de las ramas de adsorción y desorción de las isothermas. En la figura 7.18 también se muestran las distribuciones del tamaño de poro obtenidas a partir de las isothermas de desorción. Como se puede apreciar las distribuciones son casi coincidentes, con un máximo en torno a 13 nm, lo que significa que el tamaño del poro en estos materiales está dentro del rango del mesoporo (entre 2 – 50 nm). La pequeña cantidad de Pd impregnada no tiene efecto importante en las características del ópalo inverso de partida y solo reduce ligeramente el área BET del material.

7.4.3. Caracterización de ópalos inversos de Pd-SiO₂ y PdO – SiO₂ sintetizados mediante vía 2

Con el objetivo de reducir las etapas de síntesis de los ópalos inversos de Pd – SiO₂ se llevó a cabo la reacción e impregnación simultánea de TEOS y Pd(hfac)₂ a 313 K y 8.5 MPa en scCO₂ (figura 7.12). Los materiales se obtuvieron haciendo reaccionar sobre el molde de PS-IA-MA (0.014 mM ABS/g molde) TEOS y Pd(hfac)₂. En la tabla 7.1 se recoge un resumen de estos experimentos. Algunos detalles de los experimentos se muestran a continuación:

- muestra OPd - 3, se introdujo en el reactor TEOS y Pd(hfac)₂ en viales separados (10 % mol Pd(hfac)₂/ TEOS)
- muestra OPd - 4, se introduce en el reactor Pd(hfac)₂ disuelto en TEOS (2.3 % mol Pd(hfac)₂/ TEOS)

- muestra OPd - 5, se introduce en el reactor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ disuelto en TEOS (11 % mol $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ / TEOS)

Los ópalos obtenidos tras la reacción muestran una coloración violácea como el precursor de Pd, lo que sugiere que el precursor no ha reaccionado sino solo impregnado el material. De hecho en experimentos independientes se comprobó que el $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ no reacciona a 313 K y 8.5 MPa en scCO_2 puro o modificado con etanol.

Estas muestras han recibido el mismo tratamiento térmico que las obtenidas por la vía anterior, primero calcinación a 773 K durante 3 horas para eliminar el molde y descomponer el compuesto organometálico y posterior tratamiento en H_2/N_2 a 673 K durante 18 horas para reducir el PdO, formado por el tratamiento térmico en aire a 773 K, a Pd metálico, ya que esta especie es más interesante desde el punto de vista catalítico.

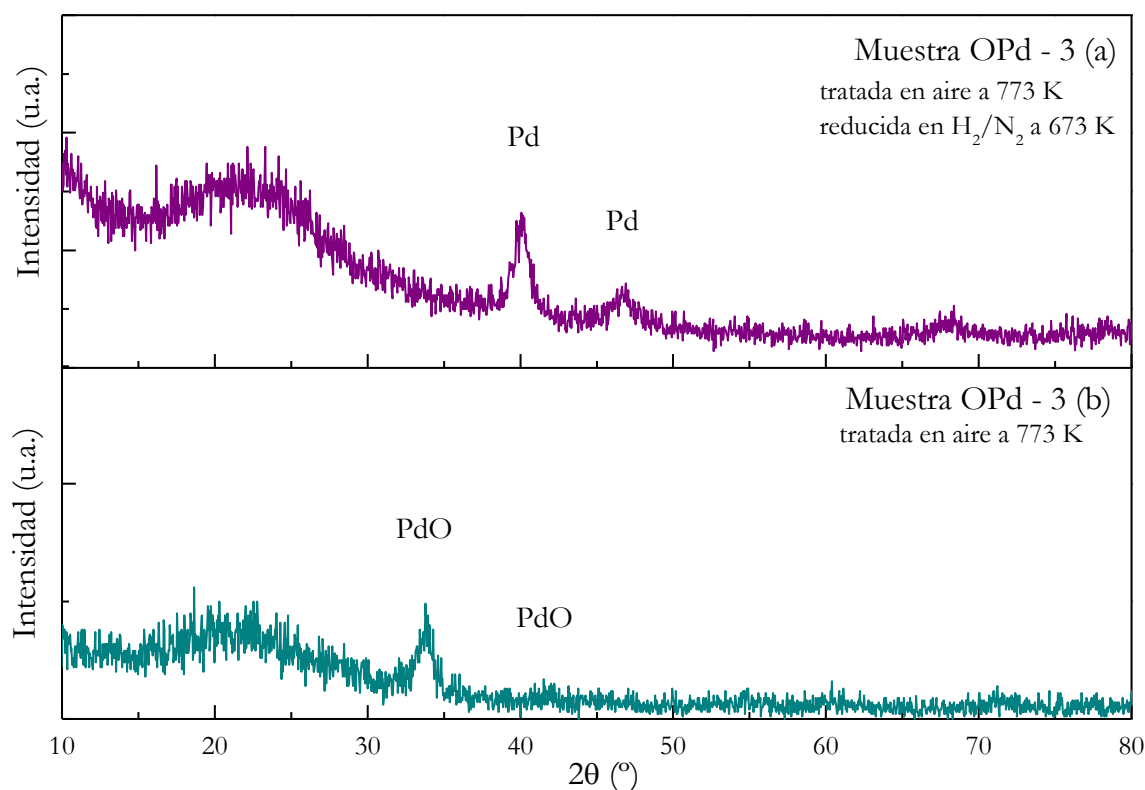


Figura 7.19. XRD de ópalos inversos Pd – SiO_2 y de PdO – SiO_2 obtenidos en scCO_2 a 313 K y 8.5 MPa seguido de diferente tratamiento térmico: (a) y (b) corresponden a la muestra OPd - 3 obtenida por reacción e impregnación simultánea de TEOS y $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre molde polimérico PS-MA-IA.

La figura 7.19 muestra los XRD de la muestra OPd - 3 obtenida con dos tratamientos térmicos distintos: (a) calcinación en aire a 773 K y reducción en H_2/N_2 a 673 K; y (b) calcinación en aire a 773 K.

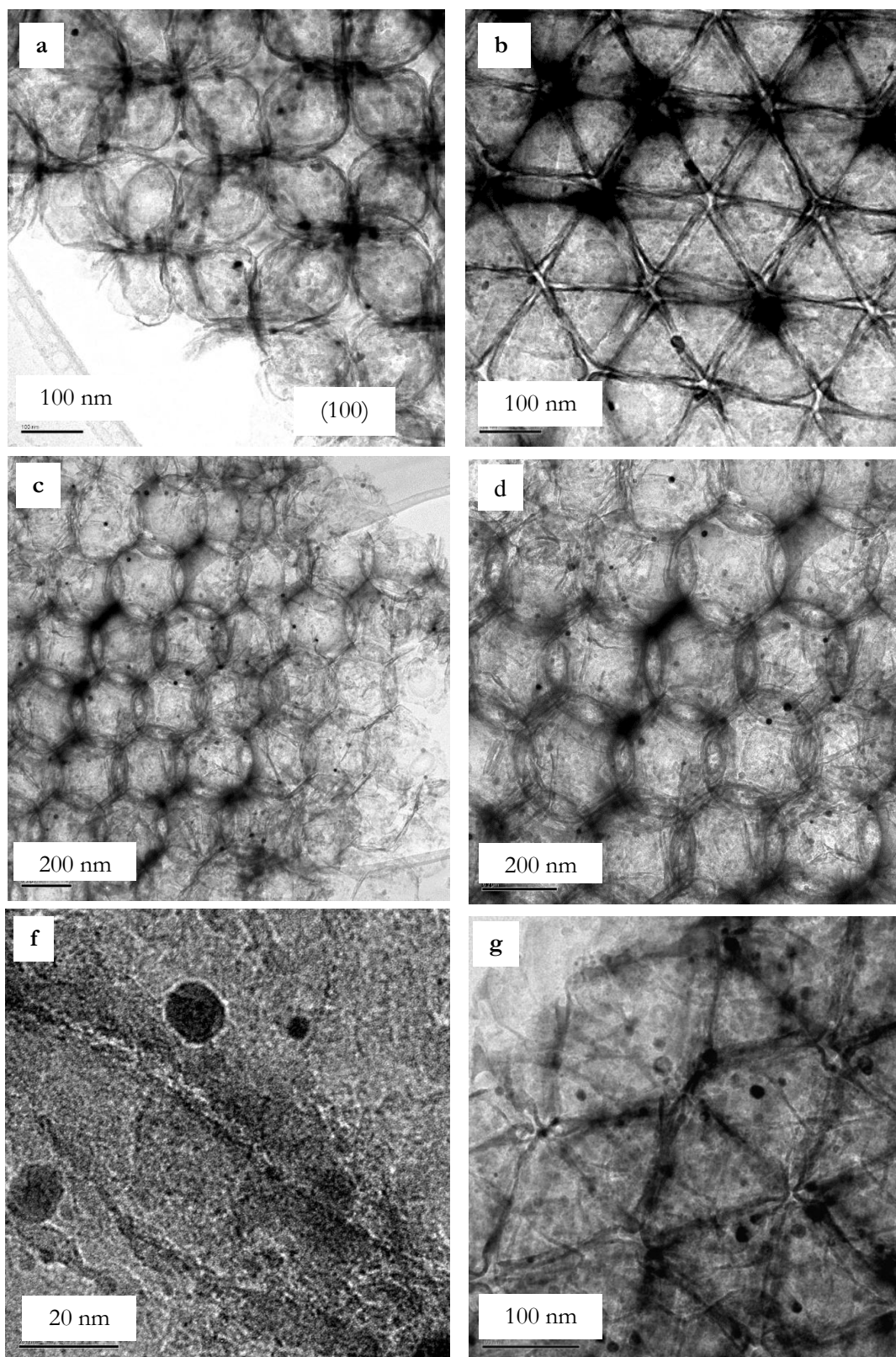


Figura 7.20. Imágenes TEM de ópalos inversos de PdO – SiO₂ (b – d) y Pd – SiO₂ (a y f – g) sintetizados por reacción e impregnación simultánea de TEOS y Pd(hfac)₂ a 313 K y 8.5 MPa (muestra OPd – 3).

En ambas gráficas aparece una banda en torno a 20° de 2θ correspondiente a la sílice amorfa. Para los ópalos inversos de $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ aparecen picos a valores de 2θ a 34° y 42° correspondientes a PdO (JPDS 00 46-1024). Como era de esperar para el material tratado en aire a 773 K y posteriormente reducido en H_2/N_2 a 673 K aparecen picos correspondientes al Pd (0). Como en los XRD anteriores, la anchura media de los picos sugiere la presencia de nanopartículas.

En la figura 7.20 se muestran imágenes TEM de la muestra OPd - 3. La figura 7.20.a corresponde a ópalos inversos de $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ y las figuras 7.20(b – d) a ópalos inversos de $\text{Pd} - \text{SiO}_2$. En ellas se ve claramente como el material obtenido es una réplica inversa de la estructura del molde original. Sin embargo, el tamaño de las esferas huecas en los ópalos inversos se reduce un 18 % con respecto al tamaño original de las partículas del molde; el tamaño de las esferas es de 350 nm, mientras que el tamaño de los huecos es de tan solo 290 nm. Esto es debido a la contracción de la red que se produce durante la reacción y la eliminación del molde. La contracción es ligeramente superior a la experimentada por la SiO_2 pura.²⁷

Las partículas más oscuras que aparecen en estas imágenes corresponden a PdO y Pd metálico con un tamaño en algunos casos de hasta 15 nm (figura 7.20.f). La figura 7.20.a muestra la proyección a lo largo de la dirección (100) de ópalos inversos $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ obtenidos tras calcinación a 773 K. En esta imagen se ven claramente las partículas de PdO de 5 a 10 nm. En la figura 7.20.b y g se observan las proyecciones a lo largo de las direcciones (110) y (111) de ópalos inversos en el primer caso de $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ y en el segundo caso de $\text{Pd} - \text{SiO}_2$, respectivamente. Se distingue perfectamente como las partículas metálicas están distribuidas uniformemente por la matriz porosa. La figura 7.20.d es una imagen ampliada de la figura 7.20.c y muestra como las partículas de Pd están en el interior de los macroporos. El tamaño de las mismas es alrededor de 2 – 10 nm. No hay mucha diferencia entre las imágenes antes y después del tratamiento térmico para reducir las partículas de PdO , las partículas de paladio obtenidas no se aglomeran y se distribuyen por toda la matriz ya que la cantidad de Pd en la muestra es pequeña y la temperatura de reducción no es muy alta.

Para la muestra OPd - 3, el contenido inicial de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ utilizado es 10 % mol respecto al TEOS. Sin embargo por EDX en las imágenes SEM la cantidad de Pd estimada en el material calcinado está entre el 1.8 y 3.2 % mol; y por EDX en las imágenes TEM es de 1 – 1.5 % mol. Las diferencias entre los porcentajes de Pd medidos por EDX de las imágenes SEM y TEM pueden indicar que la cantidad de Pd es mayor en la superficie del

material que en el interior. Por otro lado, la pequeña cantidad de Pd que se incorpora respecto a la concentración de partida podría ser debida a que el Pd(hfac)₂ solo se impregna en la matriz de SiO₂ cuando ésta se está formando y que, como se ha explicado anteriormente, el precursor de paladio sublima durante el tratamiento térmico, perdiéndose parte de lo impregnado.

En las muestras OPd - 4 y OPd - 5 previamente a la reacción e impregnación simultánea en scCO₂ a 313 K y 8.5 MPa se disuelve el Pd(hfac)₂ en TEOS y se introduce la solución en el reactor. En la muestra OPd - 4 la cantidad de Pd(hfac)₂ en TEOS es de 2.3 % mol y en la muestra OPd - 5 es de 11 % mol. En este caso se comprueba que la cantidad de Pd en la muestra tras la reacción e impregnación y posterior tratamiento térmico es mucho menor en la muestra OPd - 4 que en la muestra OPd - 5 (tabla 7.1). Si comparamos con la muestra OPd - 3, donde el Pd(hfac)₂ y TEOS se introducen en el reactor en viales separados, la cantidad de Pd incorporado es mayor (1.8 – 3.2 % mol) que en la muestra OPd - 5 (0.5 – 1.3 % mol).

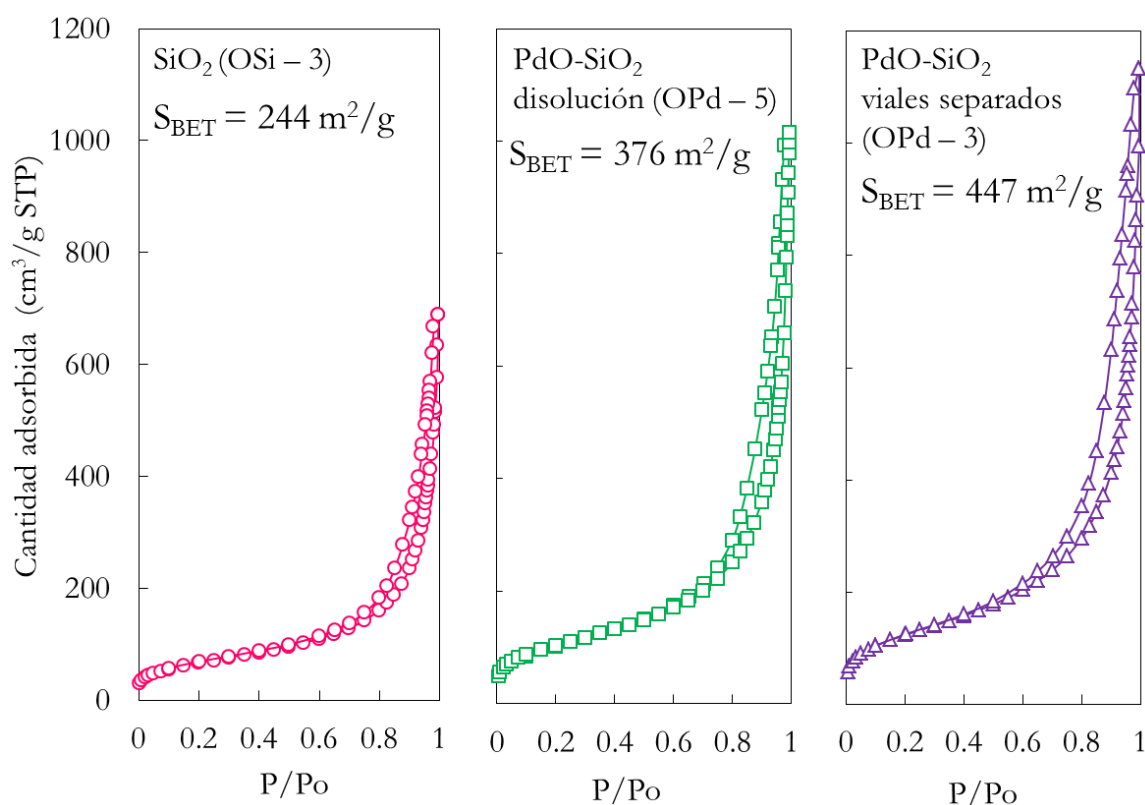


Figura 7.21. Isotermas de adsorción – desorción de: (○) ópalos inversos de SiO₂ (muestra OSi - 3); (□) ópalos inversos de PdO – SiO₂ (muestra OPd - 5); y (△) ópalos inversos de PdO – SiO₂ (muestra OPd - 3).

En la figura 7.21 se comparan las isotermas de adsorción de N_2 para los ópalos inversos de SiO_2 (muestra OSi - 3), los ópalos inversos de $PdO - SiO_2$ sintetizados a partir de la solución de $Pd(hfac)_2$ en TEOS (muestra OPd - 5) y los sintetizados a partir de $Pd(hfac)_2$ y TEOS en viales separados (muestra OPd - 3). La muestra OSi - 3 se preparó a efectos de comparación utilizando la misma concentración de PS-IA-MA que las muestras OPd - 3 y OPd - 5. Las isotermas de adsorción - desorción son todas de tipo IV y presentan el ciclo de histéresis característico de los materiales mesoporosos.

Las muestras presentan áreas superficiales elevadas que se incrementan al aumentar el contenido de Pd de las mismas. Para el ópalo inverso de SiO_2 (muestra OSi - 3) el área BET es de $244 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que para los ópalos inversos de $PdO - SiO_2$ sintetizados a partir de la solución de $Pd(hfac)_2$ en TEOS (muestra OPd - 5) y los sintetizados a partir de $Pd(hfac)_2$ y TEOS en viales separados (muestra OPd - 3) el área BET es de 376 y $447 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. En la muestra OPd - 4, con el contenido más bajo de Pd (está por debajo del límite de detección del equipo) el área BET es casi la misma que para el ópalo inverso de SiO_2 (muestra OSi - 3). Estas diferencias en las áreas BET, se deben a que la presencia de $Pd(hfac)_2$ durante la reacción del TEOS modifica la adsorción de este último en los sitios ácidos del molde provocando, posiblemente, la disminución de la concentración efectiva de catalizador ácido en el molde. Se ha observado que la eficacia de la impregnación, en los mismos moldes poliméricos con $Pd(hfac)_2$ en ausencia de TEOS en las mismas condiciones, aumenta al aumentar la concentración de ácido en el molde polimérico. Manteniendo todas las variables constantes, parece que el precursor $Pd(hfac)_2$ efectivamente disminuye la concentración de ácido en el molde polimérico. La concentración de ácido en el molde polimérico óptima para tener áreas superficiales lo más elevadas posibles es diferente para sintetizar ópalos inversos de SiO_2 puros que para sintetizar ópalos inversos compuestos de Pd - SiO_2 .

Por otro lado, debido a la mayor reactividad de TMOS en comparación con TEOS, si se utiliza TMOS como el precursor de silicio, la incorporación de Pd en los materiales compuestos es mucho menor que la de TEOS a las mismas concentraciones.

La distribución del tamaño de poro de estas muestras obtenida a partir de las isotermas de desorción, se representa en la figura 7.22. En ella se puede ver como el máximo de la distribución está entre 13 y 15 nm, dentro del rango del mesoporo. Además, aparece a un diámetro de poro mayor, entre 45 y 50 nm, otro pico correspondiente a las ventanas triangulares que son los huecos que forman tres esferas adyacentes en el ópalo inverso.²⁸

Aparte del aumento en la intensidad del pico asociado a la mayor adsorción de las muestras con Pd, la distribución no se ve alterada con la introducción de Pd en la muestra.

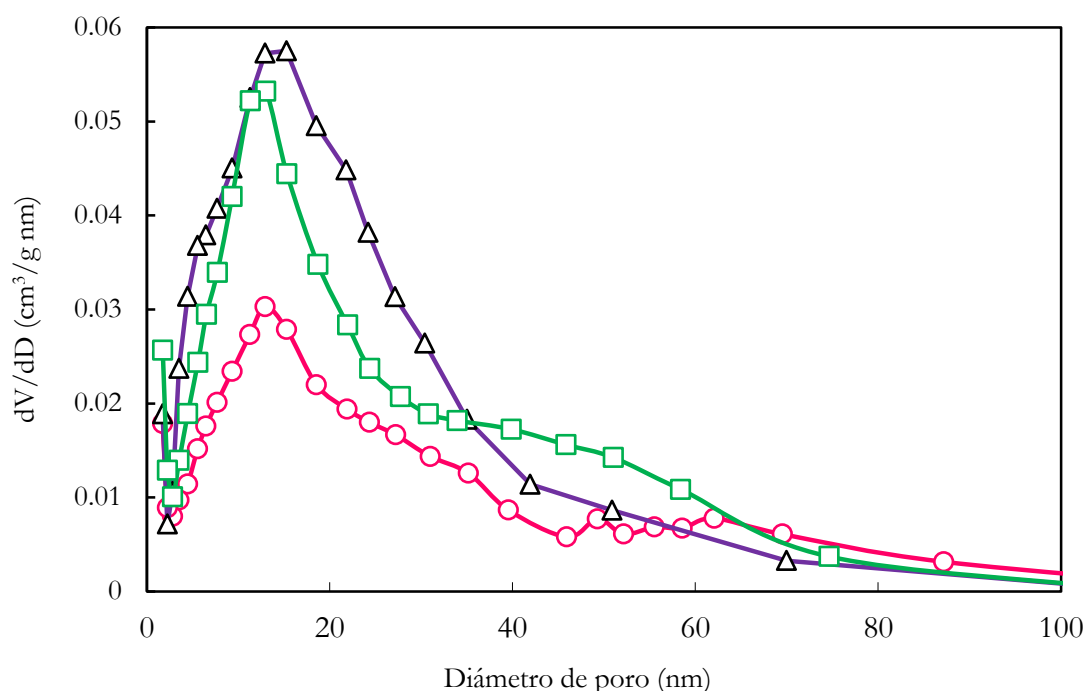


Figura 7.22. Distribución del tamaño de poro de: (●) ópalos inversos de SiO₂ (muestra OSi - 3); (□) ópalos inversos de PdO-SiO₂ (muestra OPd - 5); y (△) ópalos inversos de PdO-SiO₂ (muestra OPd - 3).

7.4.4. Caracterización de ópalos inversos de PdO - SiO₂ sintetizados mediante la vía 3

Los ópalos inversos de PdO - SiO₂ se han obtenido a partir de suspensiones acuosas de partículas coloidales de diferentes composiciones como se especifica en la tabla 7.1. A la suspensión acuosa se añade en exceso una cantidad de PdCl₂. En las tres suspensiones estudiadas tras la adición de PdCl₂ y adsorción se observa un cambio de color. Los látex son de color blanco y al añadir el PdCl₂ cambian a marrón grisáceo. Las suspensiones con mayor cantidad de PdCl₂ incorporado adquieren un color más oscuro. Por centrifugación y lavado, para eliminar el exceso de PdCl₂ no adsorbido a la superficie del molde polimérico, se obtienen los ópalos de PS-MA o PS-AA impregnados con PdCl₂ (muestras OPd - 6 - OPd - 8).³³

Para estudiar la interacción del PdCl₂ con las partículas poliméricas, las muestras impregnadas son analizadas por FTIR. En la figura 7.23 se muestran los espectros FTIR entre 1900 y 1500 cm⁻¹ de tres muestras de ópalos: ópalo de PS-MA (2.1 % mol MA) sin Pd,

ópalo de PS-MA (2.1 % mol MA) con Pd (OPd – 6) y ópalo de PS-AA (5.0 % mol AA) con Pd (OPd – 7). Las bandas próximas a 1700 cm^{-1} en los espectros se deben a las vibraciones CO de los grupos carboxílicos, COOH, del ácido metacrílico y ácido acrílico. En la figura se aprecian diferencias entre los tres espectros en esta zona. Para los ópalos con Pd aparece un hombro en la banda de COOH para PS-MA y una nueva banda para PS-AA en torno a 1688 cm^{-1} . La aparición de estas nuevas bandas en los moldes con Pd hace pensar que el Pd se incorpora en el molde interaccionando con los grupos ácidos, debilitando el enlace $\text{C}=\text{O}$ y desplazando la frecuencia de vibración a energías más bajas.

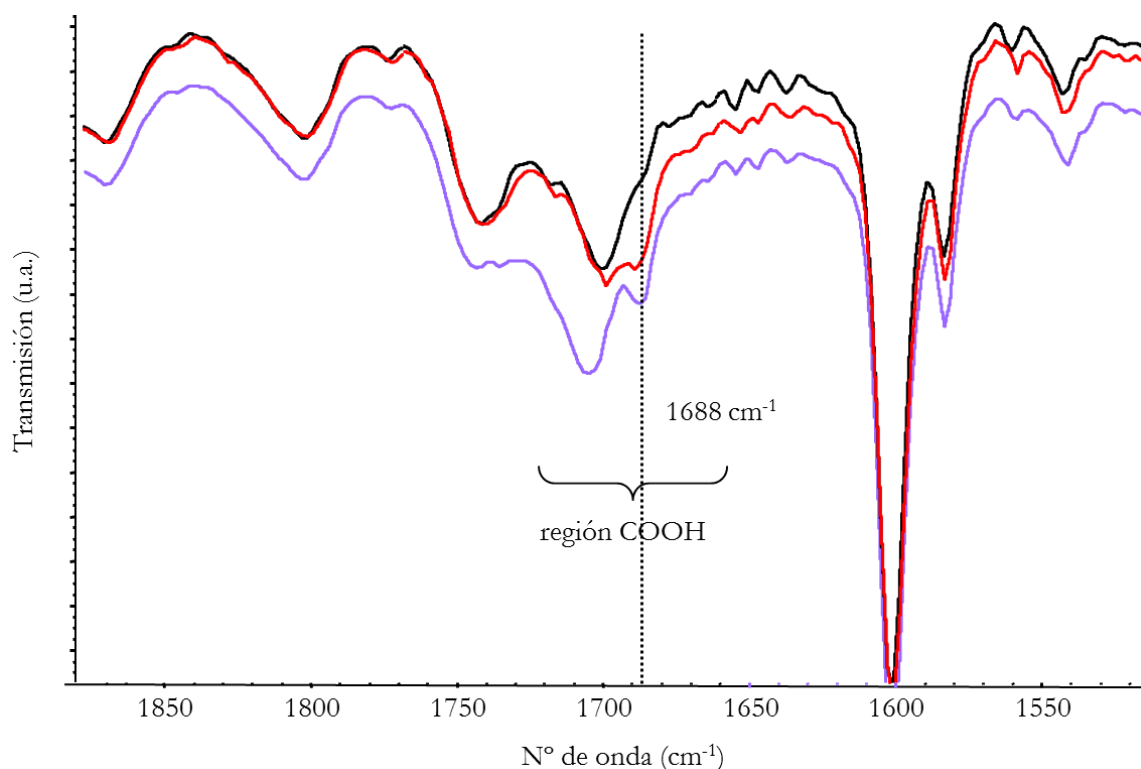


Figura 7.23. Espectros FTIR de ópalos de PS-MA (2.1 % mol MA) sin Pd: (—), ópalos de PS-MA (2.1 % mol MA) con PdCl_2 , OPd – 6, (—) y ópalos de PS-AA (5.0 % mol AA) con PdCl_2 , OPd – 7, (—).

La diferencia en la composición inicial de las suspensiones coloidales origina que en los ópalos de PS-MA, 2.1 % mol de MA, y en los ópalos de PS-AA, 5.0 % mol de AA, existan diferente cantidad de sitios activos donde el Pd puede interaccionar. Por tanto, la diferencia entre la aparición de un hombro en la banda de COOH o la aparición de una nueva banda podría ser debido a la diferente cantidad de Pd que puede incorporarse a cada molde polimérico.

Para estudiar con mayor profundidad la interacción del Pd con los grupos COOH se utilizaron suspensiones coloidales con mayor concentración de MA en su composición. La

composición de estos moldes poliméricos es PS-MA con 12.1 % mol de MA respecto a PS. En este caso se estudió la influencia del pH en la posible interacción de los grupos ácido del molde con el PdCl₂. Para ello se modificó el pH de la suspensión acuosa de las partículas de coloidales añadiendo pequeñas cantidades de una disolución de NH₄OH – 0.1 M. El pH inicial de la suspensión acuosa era 4.5, y tras añadir la disolución básica se modificó el pH hasta conseguir una suspensión acuosa de partículas coloidales con pH 10. Estas suspensiones se impregnaron con exceso de PdCl₂ en medio acuoso y el residuo lavado y centrifugado se estudió mediante análisis FTIR de la misma manera que las anteriores muestras (muestra OPd – 8).

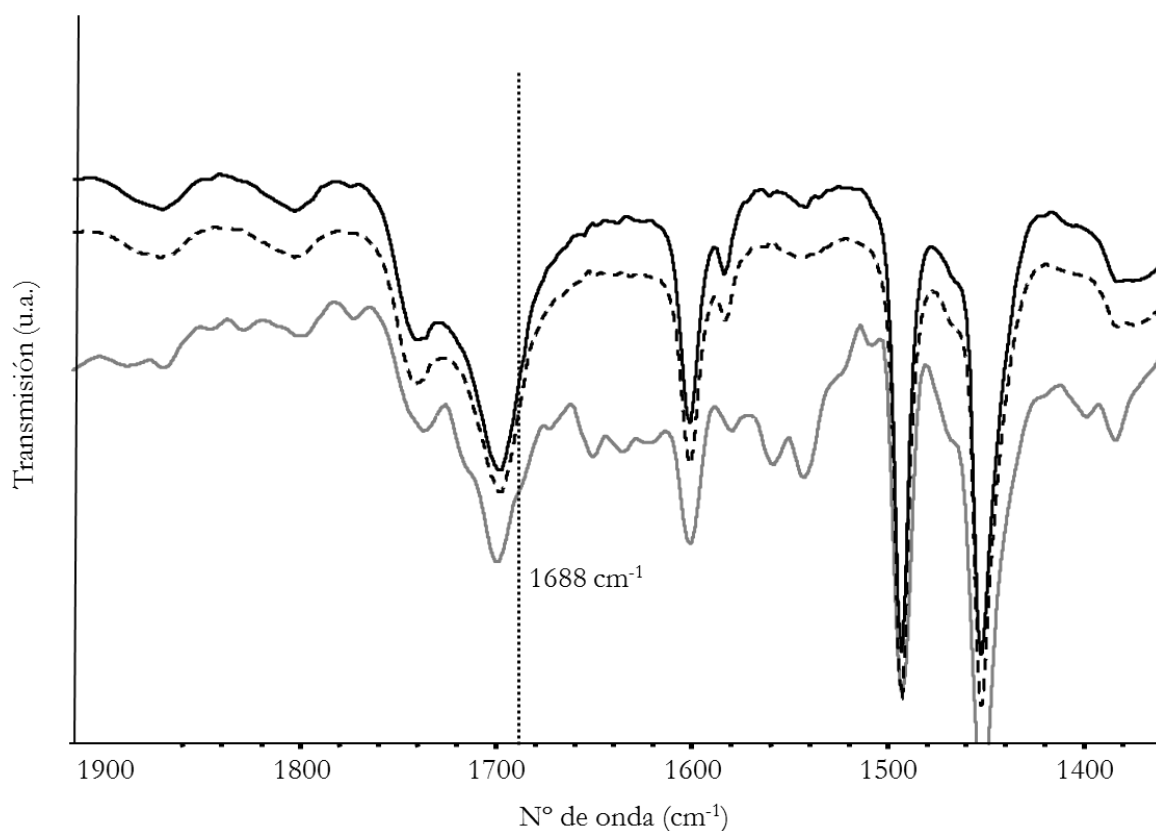


Figura 7.24. Espectros FTIR de ópalos de PS-MA con 12.1 % mol de MA a distintos pH con y sin Pd: (—) ópalos de PS-MA a pH 4.5 sin Pd; (– –) ópalos de PS-MA a pH 4.5 con Pd; y (····) ópalos de PS-MA a pH 10 con Pd (OPd – 8).

En la figura 7.24 se muestran los espectros FTIR entre 1900 y 1400 cm⁻¹ de tres muestras de ópalos de PS-MA (12.1 % mol MA): a pH 4.5 sin Pd, a pH 4.5 con Pd y a pH 10 con Pd. Para identificar la posible interacción entre los grupos ácidos con el Pd se observa la región donde aparece la banda del COOH, haciendo el mismo análisis que en la figura 7.23. Se puede destacar con la línea punteada el lugar del espectro de la figura 7.24 donde aparece la segunda banda correspondiente a la incorporación de Pd en la superficie de las partículas del ópalo a 1688 cm⁻¹. La diferencia con el espectro FTIR de la figura 7.23 es que en estos no

se aprecia la aparición de esta segunda banda en los ópalos con Pd a pH 4.5, y solamente se aprecia la aparición de un pequeño hombro en la banda del COOH correspondiente al ópalo de PS-MA a pH 10 con Pd. Esto puede ser debido a que la interacción encontrada para las muestras anteriores, ópalos de PS-MA, 2.1 % mol de MA, y los ópalos de PS-AA, 5 % mol de AA, no ocurre para los ópalos de PS-MA de composición 12.1 % mol de MA al pH inicial de 4.5. Sin embargo, para el ópalo de PS-MA a pH 10, se aprecia un pequeño hombro que se podría asociar a la interacción $\text{COO}^- - \text{Pd}^{2+}$. En estas muestras, con un contenido de ácido elevado, se detecta la aparición de partículas metálicas en la suspensión coloidal que sugieren que la reducción del metal tiene lugar en la misma suspensión, y que solo una pequeña parte del PdCl_2 inicial interacciona con el molde. Esto podría justificar la menor intensidad de la banda a 1688 cm^{-1} encontrada a pesar de la elevada concentración de grupos ácidos en la superficie de las partículas de látex. Es decir, la superficie de las partículas es demasiado ácida y reduce directamente al PdCl_2 a Pd que se separa de la partícula formando verdaderos “clusters” de dimensiones macroscópicas.

La variación en la composición de las suspensiones coloidales y el pH al que se realiza la incorporación del PdCl_2 influyen notablemente en la incorporación de Pd mediante esta tercera vía de síntesis en los moldes poliméricos para su uso en la síntesis de ópalos inversos de Pd - SiO_2 .

En la figura 7.25 se muestran imágenes TEM de ópalos inversos de PdO - SiO_2 sintetizados por reacción de TEOS sobre PS-MA (2.1 % mol MA respecto a PS), impregnado con PdCl_2 a 313 K y 8.5 MPa y posterior tratamiento térmico en aire a 773 K (muestra OPd - 6).

En estas imágenes se observa como el material obtenido corresponde con la réplica inversa del molde de partida (figura 7.25.(a – c)), manteniendo la disposición del empaquetamiento fcc y la distribución uniformemente de las partículas de PdO. Las figuras 7.25.(d – e) son imágenes ampliadas de las anteriores. En la figura 7.25.d se observa la imagen ampliada de una esfera hueca y como las partículas más oscuras son PdO. Estas partículas pueden llegar a tener tamaños de hasta 20 nm como se ve en la figura 7.25.e y son más numerosas que en las imágenes mostradas anteriormente correspondientes a las otras dos vías de síntesis, figuras 7.16 y figura 7.20, respectivamente. Además, la mayor diferencia entre esta vía de síntesis y las dos anteriores es la cantidad de Pd incorporado a la matriz porosa, llegando a ser en estas condiciones de hasta el 10 % en mol, medido por EDX en las imágenes SEM de la muestra OPd - 6.

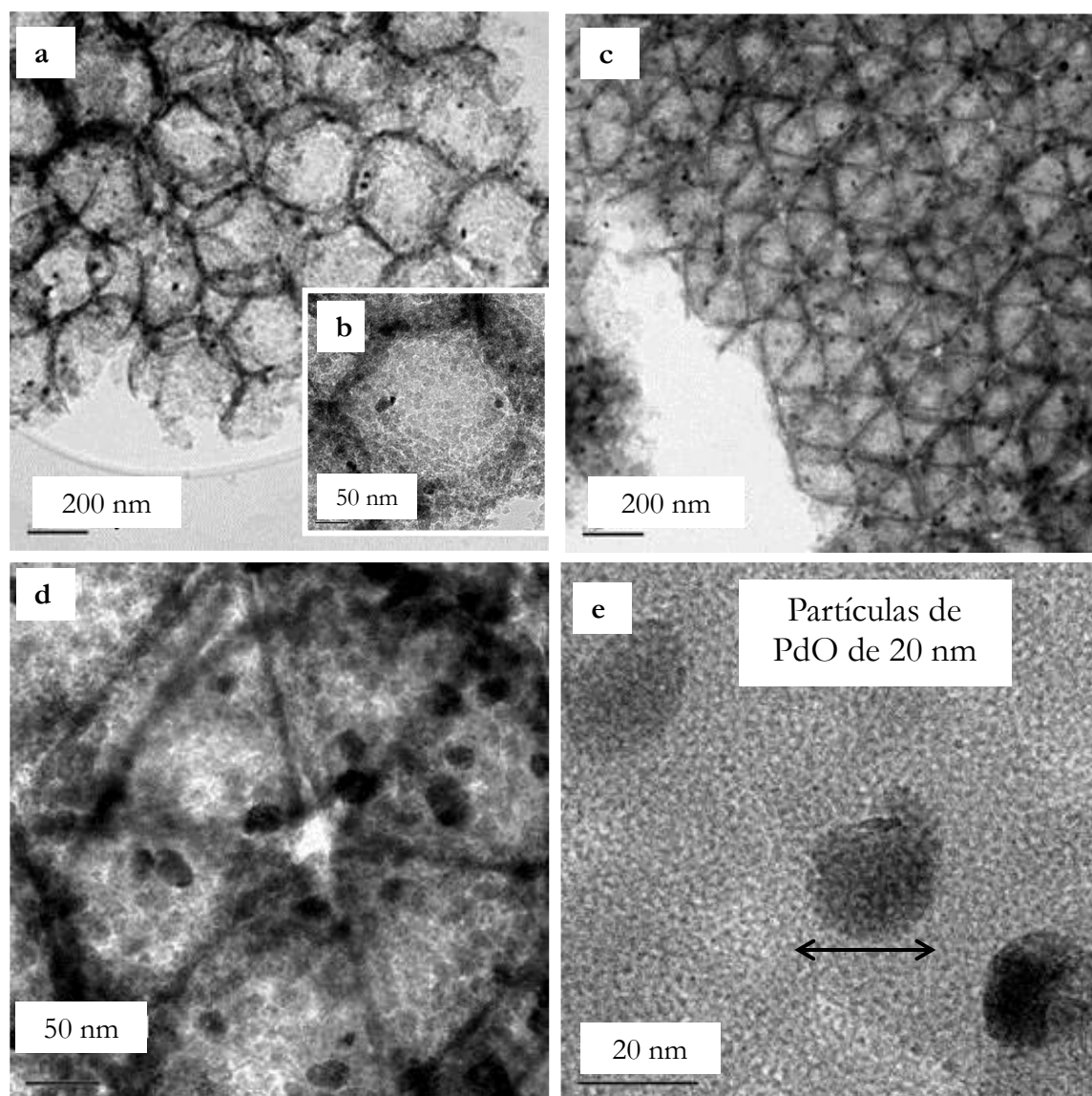


Figura 7.25. Imágenes TEM de ópalos inversos de PdO – SiO₂ sintetizados por reacción de TEOS sobre un molde polimérico impregnado con PdCl₂ a 313 K y 8.5 MPa (muestra OPd – 6).

A pesar de la mayor incorporación de Pd en los ópalos inversos por esta vía, la fuerte dependencia de la interacción del PdCl₂ con la composición del látex limita la aplicabilidad del método. En los ejemplos estudiados además, al interaccionar los grupos ácidos con el metal, se ha observado que las partículas poliméricas se agregan en parte cuando se someten a un tratamiento en scCO₂ en condiciones moderadas. Esta agregación es debida a la adsorción y solubilización de CO₂ en el polímero en las condiciones de reacción. En los látex modificados con grupos ácidos la agregación se puede llegar a suprimir,²⁸ lo que no parece pasar en los mismos molde poliméricos impregnados con PdCl₂. Es necesario realizar más experimentos en esta vía para corroborar el mecanismo de interacción entre el Pd y el molde

polimérico, establecer cuál es la especie catalíticamente activa y aumentar la estabilidad del cristal coloidal impregnado con PdCl_2 en scCO_2 .

Los ópalos inversos de $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ y $\text{Pd} - \text{SiO}_2$ sintetizados por cada una de las tres vías de síntesis descritas en el apartado 7.3 son materiales estructurados, como se puede ver en las imágenes de SEM y de TEM, que presentan macroporos con paredes mesoporosas como indican las isothermas de adsorción tipo IV que presentan, y tienen elevadas áreas superficiales. La incorporación de PdO o Pd depende del tratamiento térmico que se lleve a cabo para la obtención de la especie metálica u óxido metálico y la distribución de las nanopartículas de Pd es uniforme a través de la matriz de los ópalos inversos de SiO_2 . La cantidad de Pd depositado y/o incorporado varía entre 0.5 y 3.2 % en mol para los materiales sintetizados mediante las vías 1 y 2 y es mucho mayor, llegando incluso hasta el 10 % en mol, para los materiales sintetizados por la vía 3.

Para los ópalos inversos de $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ y $\text{Pd} - \text{SiO}_2$ sintetizados por la vía 2, en la reacción simultánea de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ y TEOS, se produce una competencia entre el precursor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ y el TEOS por los sitios ácidos activos del cristal coloidal que hace que el precursor de Pd interfiera en la reacción de condensación del TEOS disminuyendo la concentración efectiva de catalizador ácido en el ópalo, obteniéndose áreas BET diferentes para ópalos inversos de SiO_2 y ópalos inversos de $\text{Pd} - \text{SiO}_2$. Sin embargo, en el caso de los materiales sintetizados por impregnación de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre los ópalos inversos de SiO_2 , la disminución del área superficial es debida al bloqueo de los mesoporos de las paredes de los macroporos por partículas de Pd y PdO .

Por ultimo, las diferencias en la composición de las suspensiones coloidales de los látex y la posible interacción del Pd con los grupos ácidos de las partículas poliméricas provoca que la síntesis de ópalos inversos de $\text{Pd} - \text{SiO}_2$ sea un proceso bastante complejo y la reacción de condensación del TEOS no ocurra para todos los moldes poliméricos utilizados en este trabajo dificultando la reproducibilidad de este método de síntesis.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Long, J. W.; Dunn, B.; Rolison, D. R.; White, H. S. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4463-4492.
- (2) Roy, R. *Science* **1987**, *238*, 1664-1669.
- (3) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; Academic Press, Inc.: Boston, 1990.
- (4) Sui, R.; Charpentier, P. A. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 3057-3082.
- (5) Johnston, K. P.; Shah, P. S. *Science* **2004**, *303*, 482-483.
- (6) Pai, R. A.; Humayun, R.; Schulberg, M. T.; Sengupta, A.; Sun, J. N.; Watkins, J. J. *Science* **2004**, *303*, 507-510.
- (7) Scherer, G. W. *J. American Ceramic Society* **1990**, *73*, 3-14.
- (8) Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M. H. *J. Materials Processing Technology* **2008**, *199*, 10-26.
- (9) Gupta, R. B.; Shim, J.-J. *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*; CRC press, 2007.
- (10) Liong, K. K.; Wells, P. A.; Foster, N. R. *J. Supercritical Fluids* **1991**, *4*, 91-108.
- (11) Sui, R. H.; Lo, J. M. H.; Charpentier, P. A. *J. Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 21022-21028.
- (12) Loy, D. A.; Russick, E. M.; Yamanaka, S. A.; Baugher, B. M.; Shea, K. J. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 2264-2268.
- (13) Moner-Girona, M.; Roig, A.; Molins, E.; Llibre, J. J. *Sol-Gel Science Technology*. **2003**, *26*, 645-649.
- (14) Wang, J. W.; Xia, Y. D.; Wang, W. X.; Mokaya, R.; Poliakoff, M. *Chemical Communications* **2005**, 210-212.
- (15) Ghosh, K.; Vyas, S. M.; Lehmler, H. J.; Rankin, S. E.; Knutson, B. L. *J. Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 363-370.
- (16) Reverchon, E.; Caputo, G.; Corra, S.; Cesti, P. *J. Supercritical Fluids* **2003**, *26*, 253-261.
- (17) Papet, S.; Sarrade, S.; Julbe, A.; Guizard, C. In *Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids, Chemistry and Materials*; ISBN 2-905-267-30-5 ed.; M. Poliakoff, M. W. G., S.M. Howdle, Ed.: Nottingham, 1999; pp 17.
- (18) Alonso, E.; Montequi, I.; Lucas, S.; Cocero, M. J. *J. Supercritical Fluids* **2007**, *39*, 453-461.
- (19) Sun, D.; Zhang, R.; Liu, Z.; Huang, Y.; Wang, Y.; He, J.; Han, B.; Yang, G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5617-5624.

- (20) Charpentier, P. A.; Li, X. S.; Sui, R. H. *Langmuir* **2009**, *25*, 3748-3754.
- (21) Morley, K. S.; Marr, P. C.; Webb, P. B.; Berry, A. R.; Allison, F. J.; Moldovan, G.; Brown, P. D.; Howdle, S. M. *J. Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1898-1905.
- (22) Morley, K. S.; Licence, P.; Marr, P. C.; Hyde, J. R.; Brown, P. D.; Mokaya, R.; Xia, Y. D.; Howdle, S. M. *J. Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1212-1217.
- (23) Jespersen, H. T.; Standeker, S.; Novak, Z.; Schaumburg, K.; Madsen, J.; Knez, Z. *J. Supercritical Fluids* **2008**, *46*, 178-184.
- (24) Stein, A.; Schroden, R. C. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2001**, *5*, 553-564.
- (25) Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 649-666.
- (26) Cabañas, A.; Enciso, E.; Carbajo, M. C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. *Chemical Communications* **2005**, 2618-2620.
- (27) Cabañas, A.; Enciso, E.; Carbajo, M. C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 6137-6145.
- (28) Cabañas, A.; Enciso, E.; Carbajo, M. C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. *Langmuir* **2006**, *22*, 8966-8974.
- (29) Carbajo, M. C.; Gomez, A.; Torralvo, M. J.; Enciso, E. *J. Materials Chemistry* **2002**, *12*, 2740-2746.
- (30) Carbajo Moreno, M. C., Thesis, Universidad Complutense, 2003.
- (31) Jammaer, J. A. G.; Mellaerts, R.; al., e. *J. Chemical Engineering Data* **2008**, *53*, 2573-2575.
- (32) Cabañas, A.; Enciso, E.; Carbajo, M. C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *99*, 23-29.
- (33) Cabañas, A.; Tenorio, M. J.; Enciso, E.; Torralvo, M. J.; C., P.; Renuncio, J. A. R. In *11th European Meeting on Supercritical Fluids New Perspectives in Supercritical Fluids: Nanoscience, Materials and Processing*; ISASF, Ed.: Barcelona, Spain, 2008.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En esta memoria se describen los procedimientos para la síntesis de materiales porosos de sílice con nanopartículas de Pd en CO₂ supercrítico (scCO₂). Se han utilizado dos tipos de soportes porosos: sílice mesoporosa tipo SBA-15 y ópalos inversos de sílice con estructura de aerogel. Para llevar a cabo con éxito la síntesis de estos materiales se han realizado diferentes estudios previos que incluyen medidas de solubilidad de los precursores metálicos y determinación de la isoterma de adsorción del precursor de Pd en scCO₂. Los materiales obtenidos se han ensayado como catalizadores. Las conclusiones obtenidas en este trabajo se resumen a continuación.

En el capítulo 3 se ha estudiado la solubilidad de los compuestos metálicos hexafluoroacetilacetato de Pd (II), Pd(hfac)₂, y hexafluoroacetilacetato de Ni (II) dihidratado, Ni(hfac)₂·2H₂O en scCO₂.

El Pd(hfac)₂ es soluble en scCO₂ a la concentración de 3.60 % en peso a temperaturas y presiones moderadas, desde 313.2 a 333.2 K y 8.9 a 12.0 MPa. Concluyendo que este compuesto metálico es un precursor excelente para impregnar y depositar partículas de Pd en matrices porosas de sílice para la obtención de los materiales compuestos metal – soporte.

El otro precursor metálico estudiado ha sido el Ni(hfac)₂·2H₂O. Se han obtenido diagramas presión – composición a tres temperaturas: 313.2, 323.2 y 333.2 K y en un intervalo de presiones entre 9.4 y 25.1 MPa en scCO₂. Los valores de solubilidad comprenden fracciones molares entre 2.95×10^{-5} y 20.2×10^{-4} . Estos datos de solubilidad son bastante más bajos que los del precursor de Pd, Pd(hfac)₂, en concreto dos órdenes de magnitud menores que el anterior. La diferente solubilidad de ambos precursores está relacionada con la presencia de moléculas de H₂O en el complejo Ni(hfac)₂·2H₂O que hace que este compuesto pueda formar enlaces de hidrógeno entre las moléculas dando lugar a una especie de red o polímero de complejo rebajándose sustancialmente la solubilidad del mismo. Los datos de solubilidad de Ni(hfac)₂·2H₂O se han correlacionado con dos modelos semi-empíricos que relacionan la composición del compuesto metálico con la densidad de CO₂: el modelo de Chrastil y el modelo propuesto por Méndez – Santiago y Teja (MST). En ambos casos la correlación de los datos experimentales es satisfactoria. El modelo MST se ha propuesto como test de consistencia termodinámica. Los datos experimentales medidos para el sistema Ni(hfac)₂·2H₂O – CO₂ se ajustan satisfactoriamente a este modelo.

Para aumentar la solubilidad del $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en scCO_2 se utilizó un cosolvente o modificador, en este caso concreto etanol. Se comprobó que la solubilidad del precursor $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en scCO_2 modificado con, aproximadamente 5 % en mol de etanol es dos órdenes de magnitud mayor que la obtenida en ausencia de modificador. Se obtuvieron medidas de solubilidad a fracciones molares comprendidas entre 1.11×10^{-3} y 2.66×10^{-3} y presiones de 7.2 y 12.8 MPa a temperaturas entre 308.2 y 333.2 K. A concentraciones más bajas de modificador en scCO_2 , alrededor de 2.6 % en mol, las presiones de solubilización no sufrieron cambios significativos, solo a la temperatura de 313.2 K se observa un ligero aumento de la presión de solubilización.

Las diferencias encontradas entre las solubilidades medidas con y sin etanol como modificador en el sistema binario $\text{Ni(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ parece que radican en la capacidad del etanol de romper los enlaces de hidrógeno intermoleculares que existen en el compuesto metálico de partida formados por las moléculas de agua coordinadas al Ni en las moléculas del precursor, aumentando así su solubilidad en la mezcla $\text{EtOH} - \text{CO}_2$. Por otro lado, el uso de etanol como modificador tras varios días de experimento provoca un cambio de coloración del compuesto de Ni en el interior de la celda de equilibrio que puede ser debido a un cambio en la coordinación de la molécula por intercambio de las moléculas de H_2O del compuesto hidratado por moléculas de EtOH . Aun así, esta posible reacción no afectaría a los experimentos de impregnación con este precursor al producirse solo a tiempos muy largos. Aún con este incremento en la solubilidad, sin embargo, ensayos preliminares de deposición de Ni sobre soportes de sílice utilizando este precursor no resultaron satisfactorios.

En el capítulo 4 se ha estudiado la adsorción del precursor organometálico Pd(hfac)_2 sobre un soporte mesoporoso de sílice tipo SBA-15 en scCO_2 como medio de impregnación. Este estudio es fundamental para obtener datos del equilibrio termodinámico del sistema $\text{Pd(hfac)}_2 - \text{SBA-15} - \text{CO}_2$ supercrítico. La información acerca de este sistema nos permite optimizar las condiciones de impregnación del precursor organometálico sobre el sustrato para depositar Pd y obtener los materiales compuestos metal – soporte controlando la cantidad de metal que se deposita en el soporte.

Los soportes utilizados en estos experimentos y en los descritos en los capítulos siguientes son sintetizados en el laboratorio según los procedimientos descritos en la bibliografía y caracterizados por las técnicas de análisis más comunes utilizadas en la síntesis de materiales (anexo I).

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo a 313 K y 8.5 MPa. La cantidad adsorbida aumenta con la concentración de precursor hasta que se alcanza la saturación aproximadamente a 0.54 mol de $\text{Pd}(\text{hfac})_2/\text{kg}$ de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$. Los datos experimentales obtenidos son correlacionados con isotermas de adsorción utilizadas en la bibliografía para describir estos procesos, siendo el mejor ajuste el obtenido con la ecuación de Langmuir modificada (ecuación 4.26).

Además, se estudió la influencia de las variables más importantes que intervienen en este proceso, la temperatura, la presión y la densidad del CO_2 . A una concentración inicial aproximada de 2.0 mol de $\text{Pd}(\text{hfac})_2/\text{m}^3$ de CO_2 se estudiaron los intervalos de temperatura entre 313 y 353 K, de presión entre 8.5 y 14.0 MPa y densidades de CO_2 entre 175 y 753 kg/m^3 .

Se concluye que la adsorción del precursor de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ sobre el soporte de sílice es relativamente débil. La adsorción aumenta al disminuir la densidad del CO_2 ya sea a presión constante (8.5 MPa) o a temperatura constante (313 o 333 K). A densidad de CO_2 constante (354 kg/m^3), al aumentar la temperatura se observa la disminución en la cantidad adsorbida. Esto hace pensar que el proceso de adsorción en este sistema está gobernado fundamentalmente por la elevada solubilidad que presenta este precursor de paladio en scCO_2 . De las condiciones ensayadas en este estudio, a 353 K, 8.5 MPa y densidad de CO_2 de 175 kg/m^3 se ha obtenido la adsorción máxima de 0.73 moles de $\text{Pd}(\text{hfac})_2/\text{kg}$ de $\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$.

La síntesis de materiales porosos nanoestructurados $\text{Pd}/\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ se ha realizado por impregnación (adsorción) del precursor metálico $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ a 313 K y 8.5 MPa en scCO_2 a distintos tiempos y posterior descomposición del precursor impregnado. La descomposición se realizó mediante tres procedimientos: por reducción en H_2 puro a 313 K y 6.0 MPa, por reducción en mezcla H_2/scCO_2 a 313 K y 10.0 MPa y por reducción en H_2/N_2 a baja presión a 573 K.

De las tres metodologías investigadas para la fabricación de los materiales compuestos metal – soporte, los mejores resultados se han obtenido descomponiendo el precursor de Pd impregnado sobre el soporte de sílice en H_2 puro a alta presión. Se han obtenido materiales mesoporosos estructurados con nanopartículas de Pd distribuidas uniformemente a través de la matriz porosa, con tamaños de partícula definidos por el diámetro de los canales del soporte de partida y con áreas superficiales elevadas. Los materiales obtenidos por

impregnación a 313 K y 8.5 MPa durante 3 horas poseen un contenido de Pd en torno al 1 % en mol, mientras que a tiempos de impregnación más elevados (8 horas) el contenido de Pd es alrededor del 2.8 % en mol. Sin embargo, a tiempos de impregnación mayores de 8 horas (16 horas) el contenido de Pd es menor de lo esperado, 1.4 % en mol. Esta disminución se debe a la descomposición parcial del precursor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ durante la impregnación y/o adsorción sobre el soporte y se ha observado mediante análisis termogravimétrico.

Dadas las características de estos materiales compuestos se llevó a cabo la evaluación de su actividad catalítica en disolución en la reacción de reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol obteniendo valores de su constante cinética similares a los encontrados en la bibliografía para catalizadores soportados de Pd.

Además, se llevó a cabo el estudio de la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de hidrogenación de la isoforona en trimetilciclohexanona (TMCH) en scCO_2 . Este trabajo se realizó durante una estancia breve en la Universidad de Nottingham (Reino Unido). Los catalizadores utilizados en este estudio fueron preparados con diferentes cantidades de Pd depositado según la isoterma de adsorción estudiada para los mismos y descrita en el capítulo 4.

Las actividades catalíticas de los distintos materiales Pd/SiO_2 – SBA-15 dependen fundamentalmente de la cantidad de Pd depositado sobre el soporte de sílice y de las características de los soportes utilizados. También se han comparado con un catalizador comercial con contenido de Pd similar a los sintetizados en este trabajo.

Según la cantidad de Pd depositado, presentan mejor actividad catalítica aquellos materiales cuya cantidad de Pd está en torno a 4 % en peso (muestras CAT-2 y CAT-4). Aquel catalizador con menor contenido de Pd incorporado en su matriz porosa (CAT-1) presenta una actividad catalítica muy baja y aquel que contiene una cantidad de Pd mayor, como es el caso de la muestra CAT-3, presenta baja selectividad en la reacción de hidrogenación estudiada. Por otro lado, las características del soporte utilizado en la fabricación de los catalizadores son cruciales en la impregnación del precursor de Pd y por tanto en el resultado del material final obtenido. Es así que, el catalizador CAT-5 presenta una actividad catalítica baja a pesar de que el contenido de Pd era en principio el adecuado para llevar a cabo esta reacción.

De todos los catalizadores ensayados el que ha reflejado mejor actividad catalítica en la hidrogenación de la isoforona ha sido la muestra CAT-2 cuyo contenido en Pd es del 4.3 % en peso.

En el último capítulo de esta memoria y con el objetivo de investigar otras vías de síntesis para la fabricación de materiales compuestos porosos metal – soporte, se describe el procedimiento para la obtención de ópalos inversos de PdO – SiO₂ y Pd – SiO₂ con estructura de aerogel utilizando scCO₂ como medio de reacción. Los ópalos inversos de SiO₂ se obtienen por impregnación de cristales poliméricos coloidales con un precursor de silicio como el tetraetilortosilicato (TEOS) o el tetrametilortosilicato (TMOS) directamente en scCO₂. El cristal impregnado se calcina en aire obteniéndose la replica inversa del material de partida u ópalo inverso. Las paredes del material tienen estructura de aerogel. En este capítulo se detallan tres metodologías o rutas de síntesis diferentes que permiten incorporar nanopartículas de Pd en los ópalos inversos de SiO₂ utilizando scCO₂:

- Impregnación directa de ópalos inversos de SiO₂ previamente sintetizados con el precursor de Pd, Pd(hfac)₂
- Reacción e impregnación simultánea del precursor de SiO₂, TEOS, y Pd(hfac)₂ sobre moldes poliméricos
- Reacción de TEOS sobre un ópalo o molde polimérico donde se ha introducido previamente paladio con un precursor diferente, en este caso PdCl₂.

Los ópalos inversos de PdO – SiO₂ y Pd – SiO₂ sintetizados por cada una de las vías son materiales estructurados con áreas superficiales elevadas y tienen la particularidad de ser materiales macroporosos cuyas paredes son mesoporosas. La incorporación de PdO o Pd depende del tratamiento térmico que se haya llevado a cabo después de la reacción de síntesis y la cantidad es diferente dependiendo de la ruta seguida.

Para los ópalos inversos de PdO – SiO₂ y Pd – SiO₂ sintetizados por la primera vía la cantidad de Pd es de 0.5 – 1.3 % en mol. La distribución de las partículas de Pd es uniforme a través de la matriz de SiO₂. En el estudio de porosidad se comprueba que las partículas de PdO o Pd, incorporadas en los ópalos inversos de SiO₂ previamente sintetizados disminuyen el área superficial del material debido a la ocupación de las partículas de PdO o Pd de parte de los mesoporos del material.

Para los ópalos inversos de $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ y $\text{Pd} - \text{SiO}_2$ sintetizados por la segunda vía la incorporación de PdO o Pd es de 0.5 – 3.2 % en mol. En este caso, parece que el precursor $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ interfiere en la reacción de condensación del TEOS obteniéndose áreas superficiales diferentes para ópalos inversos de SiO_2 y ópalos inversos de $\text{Pd} - \text{SiO}_2$.

Para los ópalos inversos de $\text{PdO} - \text{SiO}_2$ sintetizados por la tercera vía la incorporación de PdO es mayor que en las dos anteriores, llegando incluso a un 10 % en mol. En este caso, el Pd parece que interacciona con los grupos ácidos de las partículas poliméricas y actúa como catalizador en la reacción de condensación del TEOS. Sin embargo, esta reacción no ocurre para todos los moldes poliméricos utilizados pudiendo influir en gran medida la composición del molde tanto en la incorporación de paladio como en la reacción de condensación del TEOS. Además se observa una mayor agregación del molde impregnado con Pd cuando es tratado en CO_2 .

Todos los materiales $\text{Pd}/\text{SiO}_2 - \text{SBA-15}$ y ópalos inversos de $\text{Pd} - \text{SiO}_2$ han sido caracterizados por las técnicas de análisis recogidas en el anexo I.

Este trabajo demuestra que la utilización de scCO_2 en la síntesis de materiales permite producir materiales con propiedades mejores y/o distintas que los obtenidos por métodos convencionales. En particular se pueden introducir nanopartículas de Pd en el interior de soportes mesoporosos de elevada área S_{BET} de manera controlada manipulando las condiciones de impregnación (adsorción). Estos materiales presentan una muy buena actividad catalítica. Del mismo modo con estrategias adecuadas de síntesis se pueden producir materiales compuestos con morfologías y utilidad en distintas aplicaciones en catálisis como materiales fotónicos, etc.

Además de obtener materiales con propiedades excepcionales, la utilización de scCO_2 tiene muchas ventajas medioambientales. El scCO_2 sustituye a disolventes orgánicos tradicionales muchas veces tóxicos y elimina la necesidad de llevar a cabo el secado posterior a las muestras resultando un proceso mucho más sostenible.

ANEXO I

I. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas que se han empleado para caracterizar los materiales sintetizados en esta tesis han sido técnicas analíticas estándar como la microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) y de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM), adsorción de gases a baja temperatura (adsorción de N₂), difracción de rayos-X (*X - Ray Diffraction*, XRD), difracción de rayos X de ángulo bajo (*Small-Angle X-ray Scattering*, SAXS), análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric Analysis*, TGA), espectroscopía UV – visible y espectroscopía infrarroja (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR), microanálisis elemental, espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo de emisión óptica (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) y cromatografía gas – líquido (*Gas – Liquid Chromatography*, GLC)

I.1. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

Las imágenes SEM se realizaron en un microscopio JEOL- 6400 operando a 20 kV. Previo a la introducción de las muestras para su análisis éstas se colocaron sobre un soporte metálico y se recubrieron de una fina capa de oro.

La caracterización mediante TEM se realizó en un microscopio JEOL – 2000 FX que opera a 200 kV equipado con un portamuestras de doble inclinación ($\pm 45^\circ$) y en un microscopio JEOL – JEM 3000 F que opera a 300 kV equipado con un portamuestras de doble inclinación ($\pm 25^\circ$). Las muestras se dispersaron en agua o 1 – butanol y posteriormente unas gotas de esta dispersión se depositaron sobre una rejilla de cobre y se dejaron secar al aire.

Se determinó la cantidad de metal depositado mediante análisis de dispersión de rayos X (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) en el microscopio de TEM JEOL – JEM 3000 F.

Estos estudios se realizaron en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica situado en la Universidad Complutense de Madrid.

I.2. Adsorción de gases a baja temperatura

Las isothermas de adsorción – desorción de N₂ se obtuvieron a 77 K utilizando un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Previamente a la realización de las isothermas de adsorción – desorción, las muestras fueron desgasificadas a 383 K y $\approx 10^{-1}$ Pa durante 3 – 12 horas. Las isothermas se analizaron mediante el método BET¹ para el cálculo de la superficie específica y el método t – plot² para el cálculo del área superficial externa y el volumen de microporo. El volumen de poro total se estimó a partir de la cantidad adsorbida a una

presión relativa de 0.995. Las distribuciones del tamaño de poro se obtuvieron a partir de la rama de adsorción de la isoterma en las muestras de sílice tipo SBA-15 y a partir de la rama de desorción de la isoterma para las muestras de aerogeles ópalos inversos de sílice, ambas mediante el análisis del método Barrett, Joyner y Halenda (BJH) suponiendo un modelo de poros cilíndricos.³

I.3. Difracción de rayos – X

Los espectros de rayos X a ángulos altos de las muestras sintetizadas se realizaron en un difractómetro multi-propósito PANalytical modelo X'Pert MPD equipado con tubo de rayos X de Cu y dos goniómetros en configuración vertical θ - 2θ , con óptica Bragg-Brentano (rendijas fijas, monocromador secundario curvo y detector proporcional sellado de Xe). El intervalo de análisis fue desde valores de 2θ desde 10° a 80° .

La identificación de los patrones de difracción se llevó a cabo por comparación con los patrones de difracción de la base de datos JPDS utilizando el programa Materials Data Identification Jade.

Los análisis de rayos X de las muestras sintetizadas en esta tesis se realizaron en el Centro de Ayuda a la Investigación de rayos X de la Facultad de CC. Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

I.4. Difracción de rayos – X de ángulo bajo

Los difractogramas de rayos X de ángulo bajo se obtuvieron mediante dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS) entre los valores de 0.5 y 3° de 2θ utilizando una cámara SAXS basada en la cámara Kratky modificada y mejorada por Hecus-Braun. Incorpora un detector sensible a posición y la posibilidad de controlar la temperatura de la muestra. Este dispositivo está instalado sobre un generador de rayos X PANalytical PW3830.

En otros casos, los difractogramas de rayos X de bajo ángulo se realizaron en un difractómetro X'PERT con la radiación de Cu-K α en el modo de transmisión y se registraron a valores entre 0 y 6° de 2θ .

Los análisis se realizaron en el CAI de rayos X de la Facultad de CC. Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

I.5. Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos (TGA) de los soportes impregnados se obtuvieron con un equipo SDT – Q600 que combina análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA y *Differential Scanning Calorimetry*, DSC, respectivamente) permitiendo llevar a cabo los dos análisis de manera simultánea. El intervalo de temperatura de medida se encuentra entre 298 y 1000 K con una rampa de calentamiento de 10 K/min, utilizando crisoles de Pt y gases de arrastre como aire o N₂ con flujos de 20 cm³/min. En algunos casos se utilizó para las medidas de TGA un equipo Perkin-Elmer Pyris 1 en las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

I.6. Espectroscopía UV – visible

Los espectros UV-visibles se registraron con un espectrofotómetro UV-visible Perkin-Elmer Lambda 35, en un intervalo de longitud de onda entre 200 – 700 nm. Las cubetas utilizadas para las medidas, tanto para la referencia como para la muestra problema, fueron de cuarzo con 1 cm de paso óptico y un volumen de 3 cm³.

I.7. Espectroscopía infrarroja

Los espectros FTIR de los materiales se registraron con un espectrofotómetro IR Prestige – 21 Fourier Transform con un intervalo de frecuencias entre 400 – 4000 cm⁻¹. Las muestras se prepararon dispersando una pequeña porción de muestra en KBr y posteriormente se formó una pastilla por presión.

I.8. Microanálisis elemental

La técnica de microanálisis elemental por combustión determina el contenido en peso de C, H, N y S de muestras homogéneas, sólidas, líquidas y viscosas, que experimenten combustión a temperaturas por debajo de 1260 K. Requiere de cantidades pequeñas de material (1 mg). El equipo utilizado en los ensayos que se presentan en esta tesis se realizaron con un microanalizador elemental LECO CHNS-932.

Los análisis se realizaron en el CAI de Microanálisis elemental de la Facultad de CC. Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

I.9. Espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo

El contenido de Pd depositado en las muestras sintetizadas en esta tesis se midió por ICP-OES utilizando un equipo Perkin-Elmer 3300 espectrómetro DV. Las disoluciones para el análisis se prepararon por digestión ácida de las muestras.

Estos análisis se realizaron en el Centro de Espectrometría Atómica de la Facultad de CC. Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

I.10. Cromatografía Gas – Líquido

La técnica utilizada para la evaluación de la actividad catalítica de las muestras sintetizadas en esta tesis ha sido la Cromatografía Gas – Líquido. El equipo utilizado es Shimadzu GLC -2014. Está conectado al reactor de flujo de alta presión a través de un inyector de alta presión. El GLC posee un detector de ionización de llama (*Flame Ionization Detector*, FID) que utiliza He como fase móvil. Cuando la muestra es inyectada al equipo bien de forma manual (mediante una jeringa) o bien de forma automática con un inyector automático, ésta es rápidamente vaporizada. La temperatura del inyector es superior a 523 K. La muestra se combina con la fase móvil y entra en la columna del cromatógrafo. La columna es de tipo capilar HP-5 longitud de 30 m, diámetro interno 0.32 mm y grosor de la pared 0.25 μm . La velocidad a la cual eluyen los analitos a través de la columna depende de las interacciones de los mismos con la fase estacionaria (columna). El tiempo de retención se determina mediante el coeficiente de reparto del analito entre la fase estacionaria y la fase móvil. Después del paso por la columna, el analito llega al detector FID, donde la muestra se ioniza a temperaturas superiores a 523 K.

La cuantificación se realiza mediante la integración del área bajo la curva de los picos; las conversiones se calcularon por un método de normalización interna. Los productos fueron identificados mediante la comparación del tiempo de retención con estándares conocidos.⁴

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319.
- (2) Jaroniec, M.; Kruk, M.; Olivier, J. P. *Langmuir* **1999**, *15*, 5410-5413.
- (3) Barret, E.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. American Chemical Society* **1951**, *73*, 373-380.
- (4) Stevens, J. G.; Bourne, R. A.; Poliakoff, M. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 409-416.

ANEXO II

II.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES SiO_2 – SBA-15

II.1.A. Difracción de rayos – X de ángulo bajo

En la figura II.1 se presenta el difractograma de ángulo bajo de la muestra SiO_2 – SBA-15, S – 5 que se ha utilizado como soporte en los experimentos de fabricación de los materiales Pd/SiO_2 – SBA-15 descritos en el capítulo 5. Este difractograma se realizó con la radiación $\text{Cu-K}\alpha$ en modo de transmisión. Se observan tres picos bien definidos correspondientes a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) de la estructura del soporte. Estas reflexiones se obtienen a valores de 2θ de 0.888° , 1.546° y 1.784° para los planos (100), (110) y (200), respectivamente. La simetría a la que pertenece el soporte sintetizado tipo SBA-15 es hexagonal del grupo de simetría $P6mm$.^{1,2}

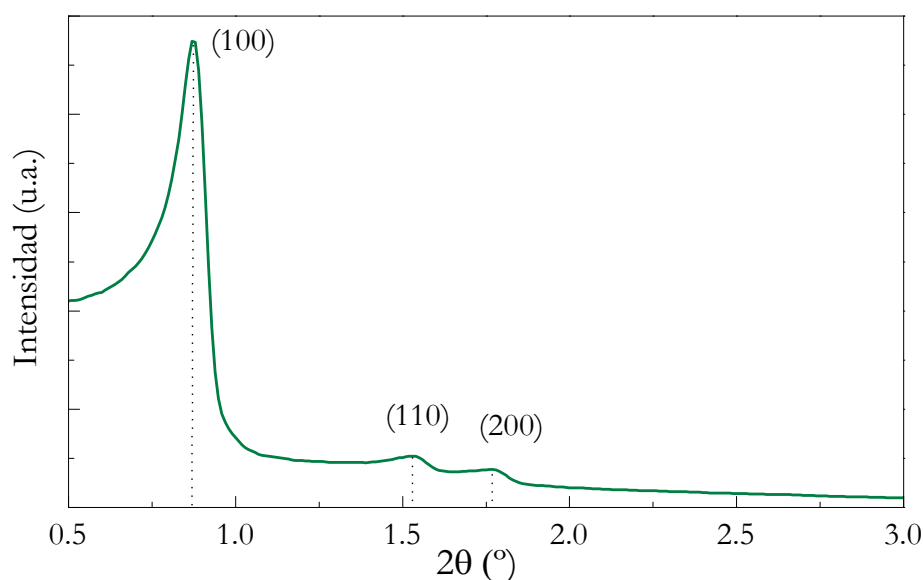


Figura II.1. Difractograma de rayos X de ángulo bajo de la muestra SiO_2 – SBA-15, S – 5 (tabla 4.1, capítulo 4).

Los difractogramas de los soportes S – 6 a S – 8 se han obtenido por difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS). En la figura II.2 se observan los tres picos asignados a las reflexiones (100), (110) y (200). Para el soporte S - 6 las reflexiones (100), (110) y (200) aparecen a valores de 2θ de 0.938° , 1.645° y 1.899° , para el soporte S - 7 a 0.799° , 1.425° y 1.668° y para el soporte S - 8 a 0.823° , 1.459° y 1.691° , respectivamente.

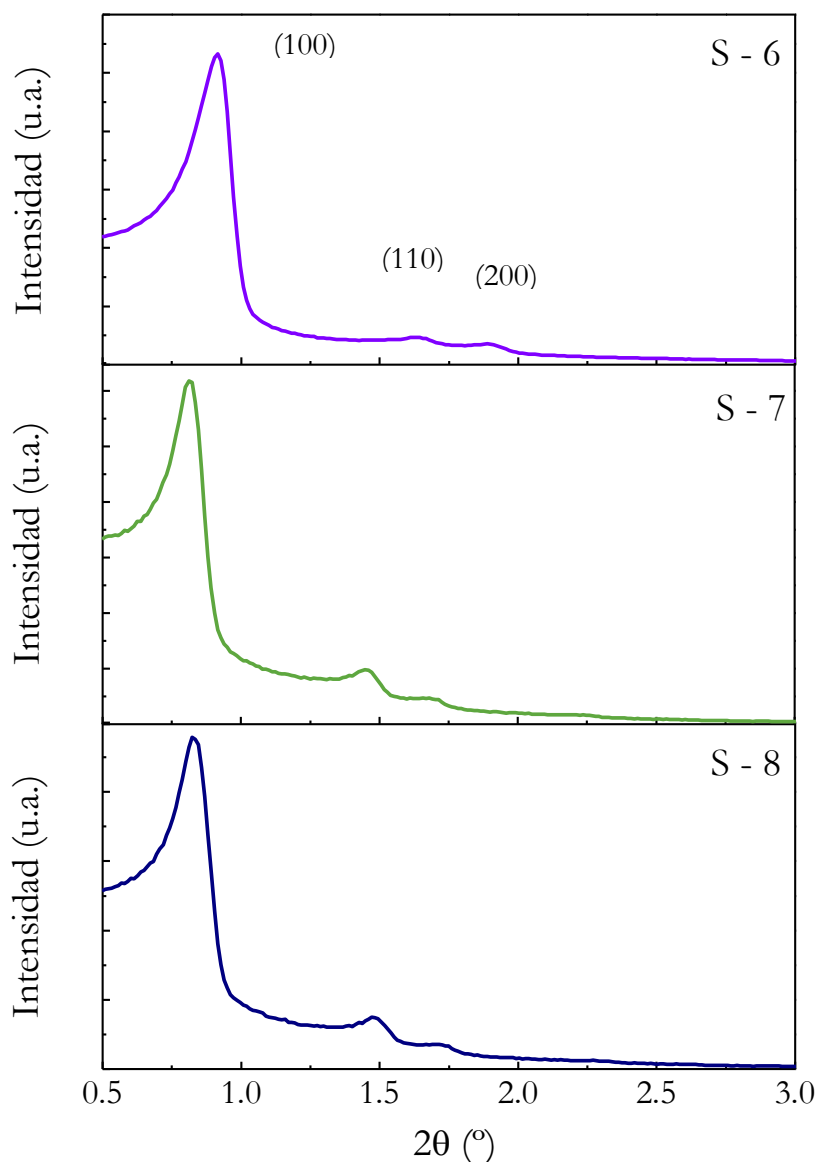


Figura II.2. Difractogramas de SAXS de las muestras de SiO_2 – SBA-15, S – 6 a S – 8 (tabla 4.1, capítulo 4).

II.1.B. Adsorción de N₂

El soporte S - 5 también se caracterizó mediante isothermas de adsorción – desorción de N₂. Las isothermas de adsorción – desorción obtenidas se muestran en la figura II.3. Estas isothermas pertenecen al tipo IV, subtipo H1, con un ciclo de histéresis característico que se encuentra en materiales mesoporosos con canales de poros cilíndricos bien definidos. El área superficial BET es 695 m²/g y el máximo en la distribución del tamaño de poro obtenido de la rama de adsorción de la isoterma mediante el método BJH³ es 8.1 nm. El máximo en la distribución de tamaños obtenido a partir de la rama de desorción es 6.3 nm.

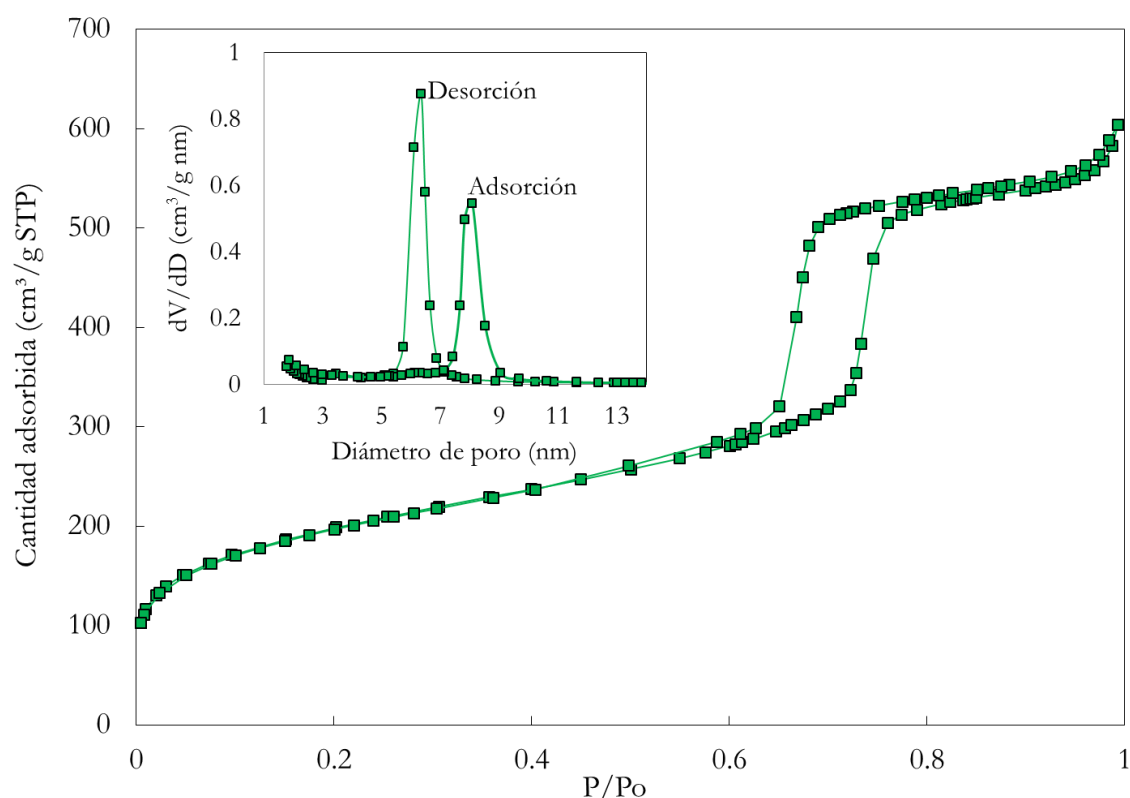


Figura II.3. Isothermas de adsorción – desorción de N₂, distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción y de desorción de la muestra S - 5, SiO₂- SBA-15.

Los soportes S - 6 a S - 8 también se han caracterizado mediante isothermas de adsorción - desorción de N_2 . Las isothermas de adsorción - desorción obtenidas se muestran en la figura II.4. Estas isothermas pertenecen al tipo IV, subtipo H1, con un ciclo de histéresis característico que se encuentra en materiales mesoporosos con canales de poros cilíndricos bien definidos. El área superficial BET y el máximo en la distribución del tamaño de poro (figura II.5) obtenido de la rama de adsorción de la isoterma para cada uno de los soportes se recogen en la tabla 4.2 de la memoria.

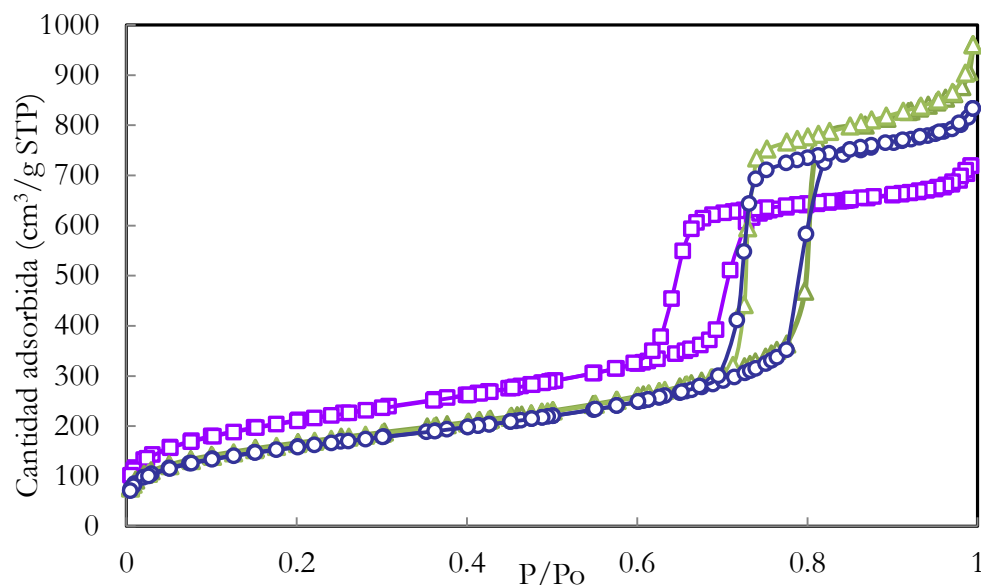


Figura II.4. Isothermas de adsorción - desorción de N_2 de los soportes de sílice SBA-15. S - 6: (—□—); S - 7: (—△—); S - 8: (—○—).

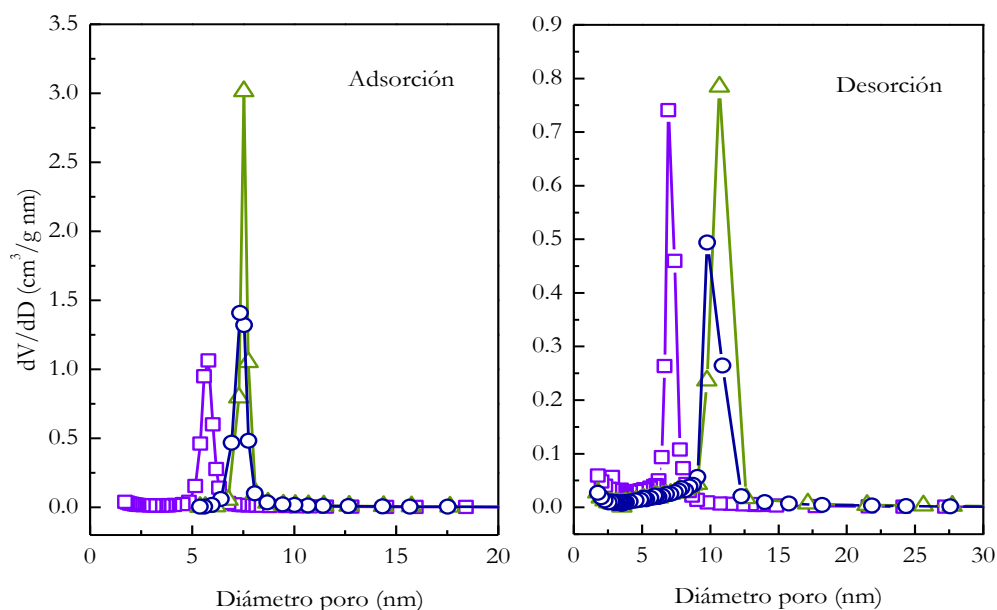


Figura II.5. Distribución de tamaño de poro para los soportes SiO_2 - SBA-15 a partir de la rama de adsorción y de desorción. S - 6: (—□—), S - 7: (—△—) y S - 8: (—○—).

II.1.C. Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes que se muestran en la figura II.6 han sido obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del soporte de SiO_2 – SBA-15 de la muestra S – 5. En ellas se observa la estructura 2D hexagonal que se ha detallado anteriormente. Se muestran vistas frontales de la estructura (imágenes a y c) y vistas longitudinales (b y d). En estas últimas se observa que el diámetro del canal mesoporoso de la estructura hexagonal del soporte SiO_2 – SBA-15 coincide con el máximo en la distribución de tamaño de poro obtenido de la rama de adsorción en la isoterma.

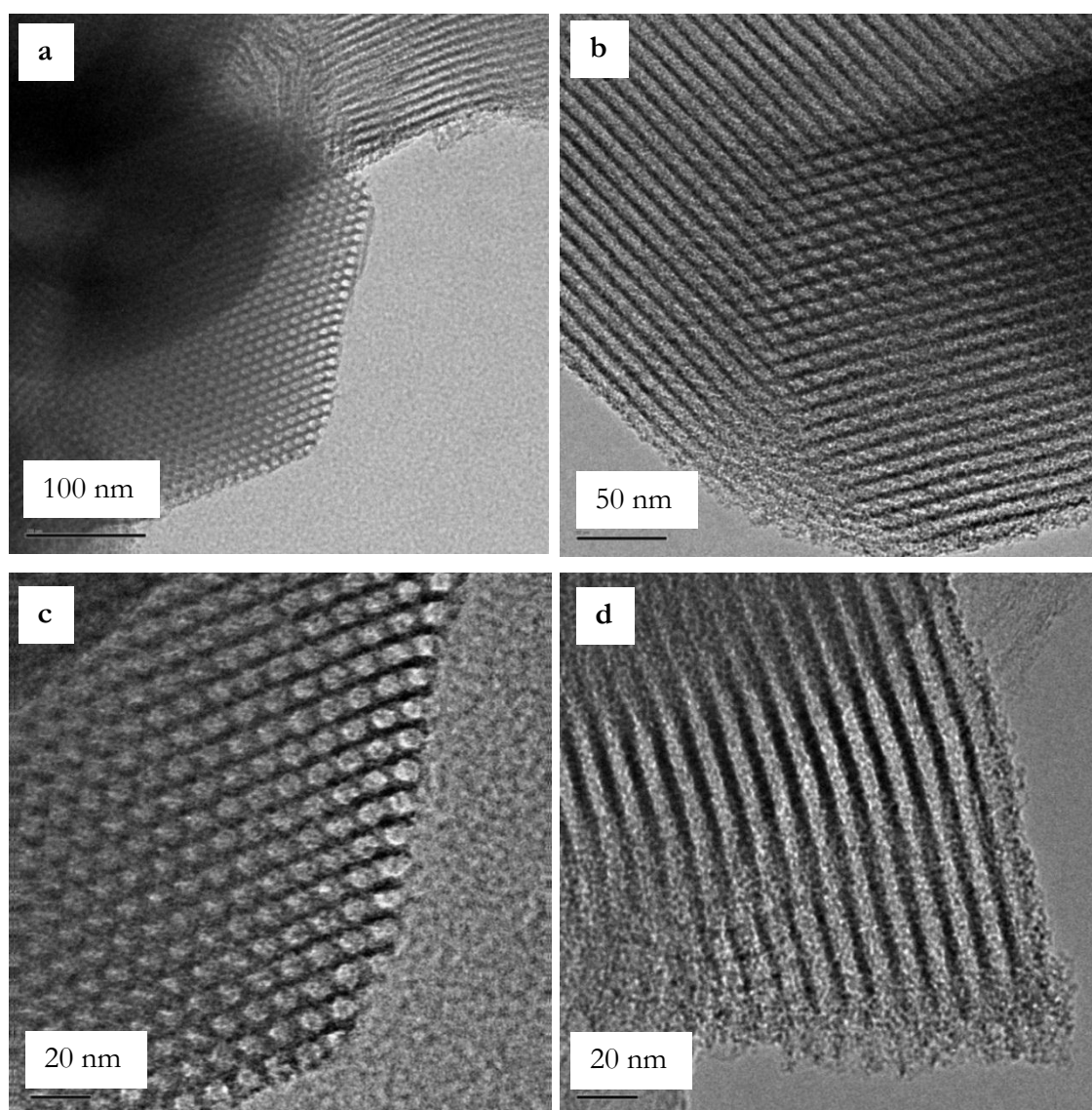


Figura II.6. Imágenes TEM de los soportes de SiO_2 – SBA-15 (muestra S – 5).

II.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/SiO₂ – SBA-15

II.2.A. Difracción de rayos – X de ángulo bajo

En la figura II.7 se muestran los difractogramas SAXS pertenecientes a las muestras CAT-1, CAT-2 y CAT-3. Poseen reflexiones a 0.950° , a 1.645° y a 1.911° propias de los planos (100), (110) y (200), respectivamente, que coincide con los valores obtenidos para el soporte original, S-6. En comparación con los diagramas SAXS de la figura II.2 se aprecia como los picos debidos a las reflexiones (110) y (200) son menos claros, debido a la pérdida de contraste entre la pared y los huecos en la SBA-15 ocasionado por el llenado parcial de los mismos con Pd. Los valores asignados a las reflexiones que aparecen en el difractograma del material impregnado son similares a las obtenidas en los soportes SBA-15 originales, no produciéndose alteraciones en la estructura del mismo durante la impregnación y/o deposición del metal.

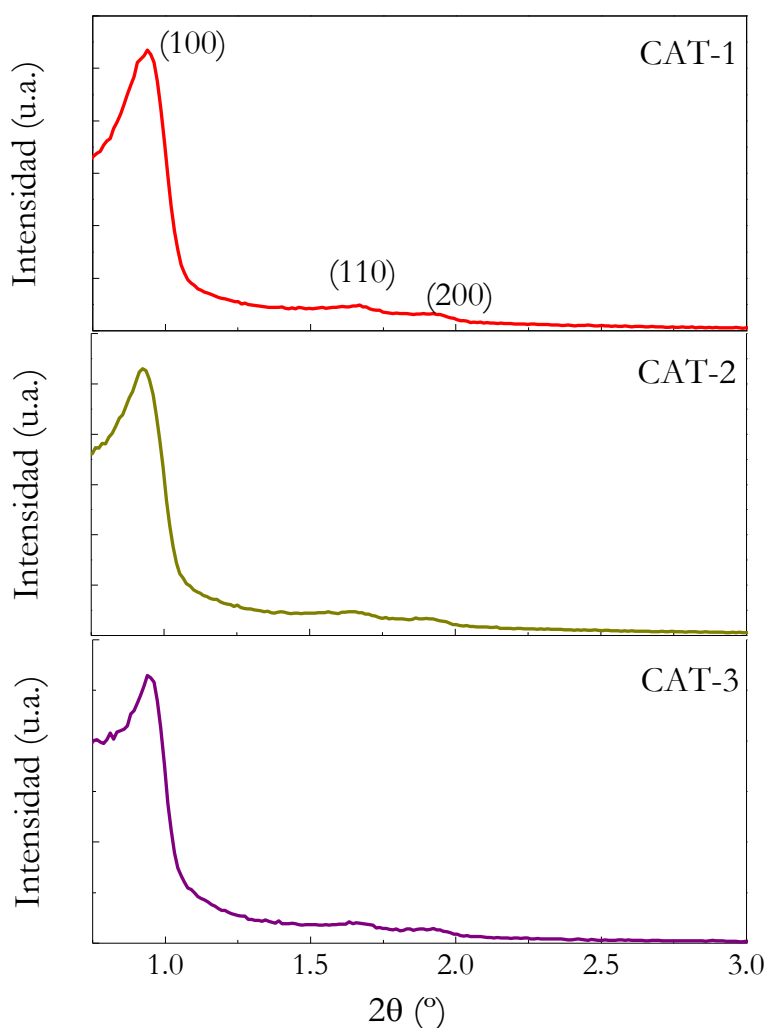


Figura II.7. Difractograma SAXS de las muestras de catalizador CAT-1 – CAT-3.

Para el caso de los materiales CAT-4 y CAT-5 los difractogramas SAXS se recogen en la figura II.8. En estos casos las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) son similares a las obtenidas en los soportes originales, S – 7 y S – 8, no produciéndose alteraciones durante el proceso de adsorción y descomposición del precursor de Pd. Los valores de 2θ de las reflexiones son: 0.845° (100); 1.632° (110); y 1.922° (200) en ambos casos.

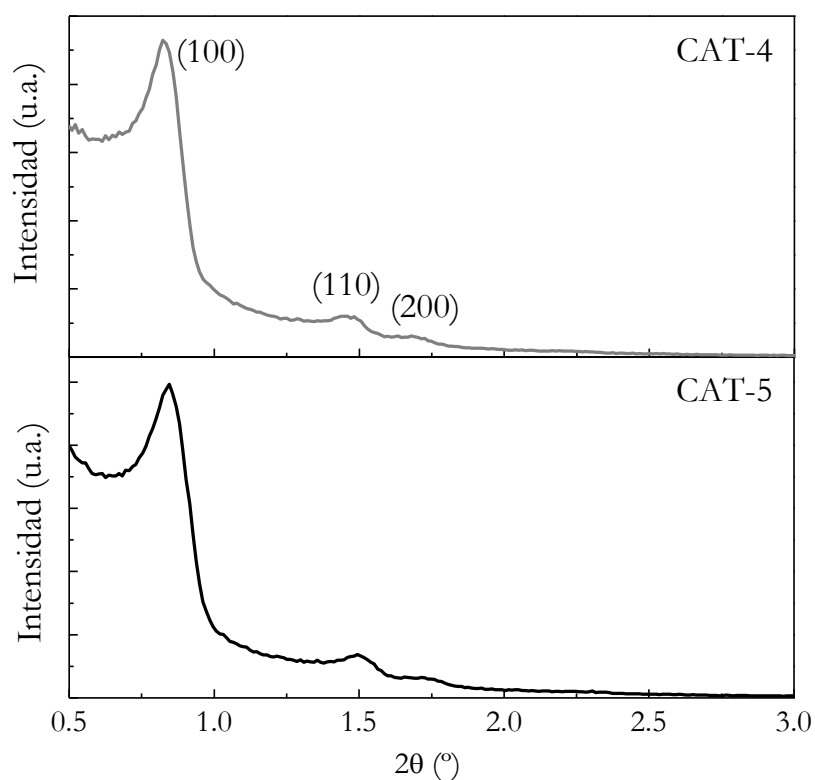


Figura II.8. Difractogramas SAXS de las muestras de catalizador CAT-4 y CAT-5.

II.2.B. Adsorción de N₂

Las muestras se caracterizaron mediante isothermas de adsorción – desorción de N₂, al igual que se hizo con los soportes de sílice SBA-15 originales. Los valores de áreas superficiales se recogen en la tabla 6.1 de la memoria. Respecto al tamaño de poro, en los tres casos, el máximo en la distribución del tamaño de poro obtenido mediante la rama de adsorción de la isoterma no cambia con respecto al soporte original que está en torno a 6.9 nm. Sin embargo en el caso de CAT-3, el bloqueo parcial de los mesoporos del material se refleja en el diagrama de la distribución de tamaño de poro obtenido a partir de la rama de desorción de la isoterma. A la vista de este diagrama, además del máximo a 6.9 nm se distingue un pico secundario con máximo a 3.4 nm asociado a la aparición de una segunda etapa de desorción. Este hecho se ha comentado en el capítulo 5.^{4,5}

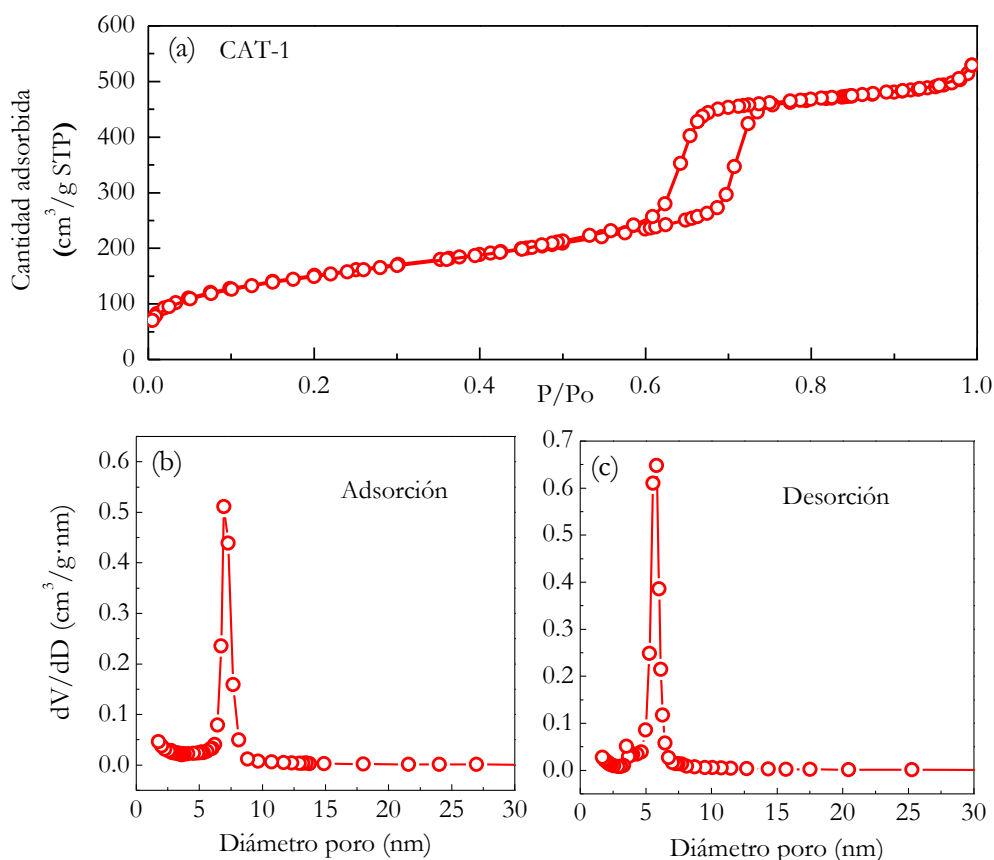


Figura II.9. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ de la muestra CAT- 1(a); distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción (b) y desorción (c).

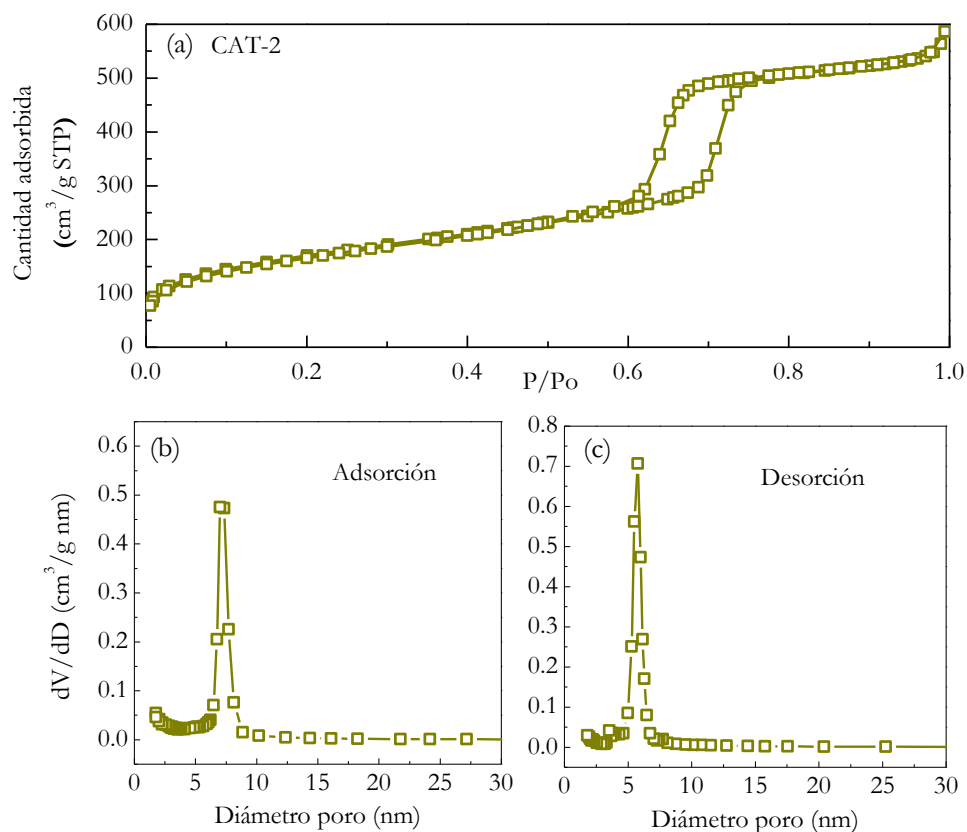


Figura II.10. Isotermas de adsorción – desorción de N₂ de la muestra CAT-2 (a); distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción (b) y desorción (c).

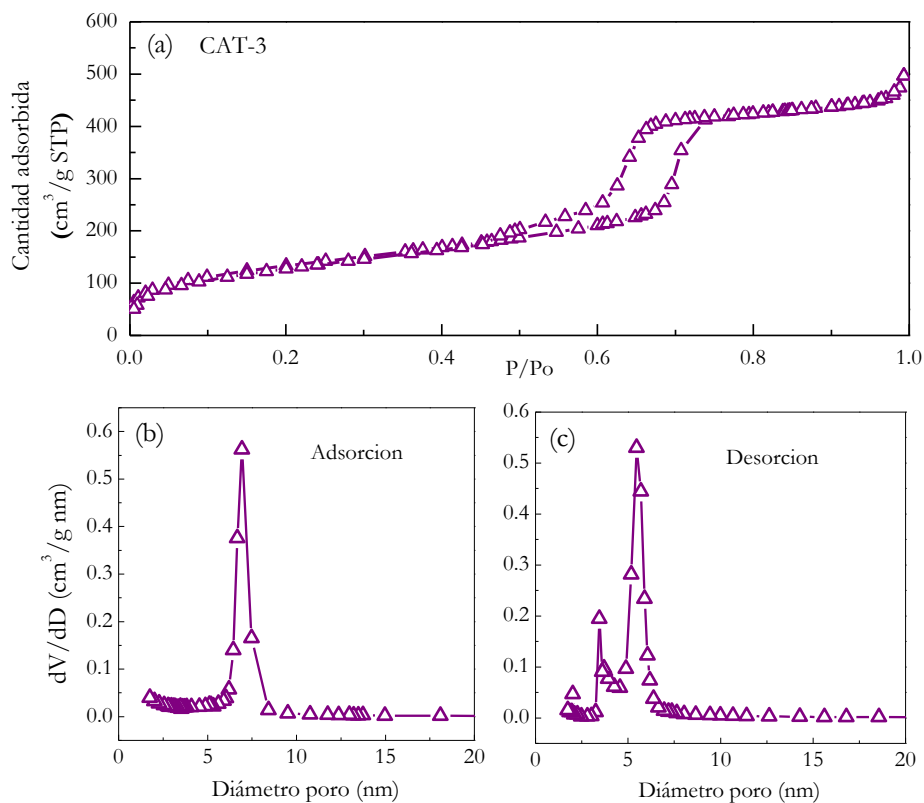


Figura II.11. Isotermas de adsorción – desorción de N₂ de la muestra CAT-3 (a); distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción (b) y desorción (c).

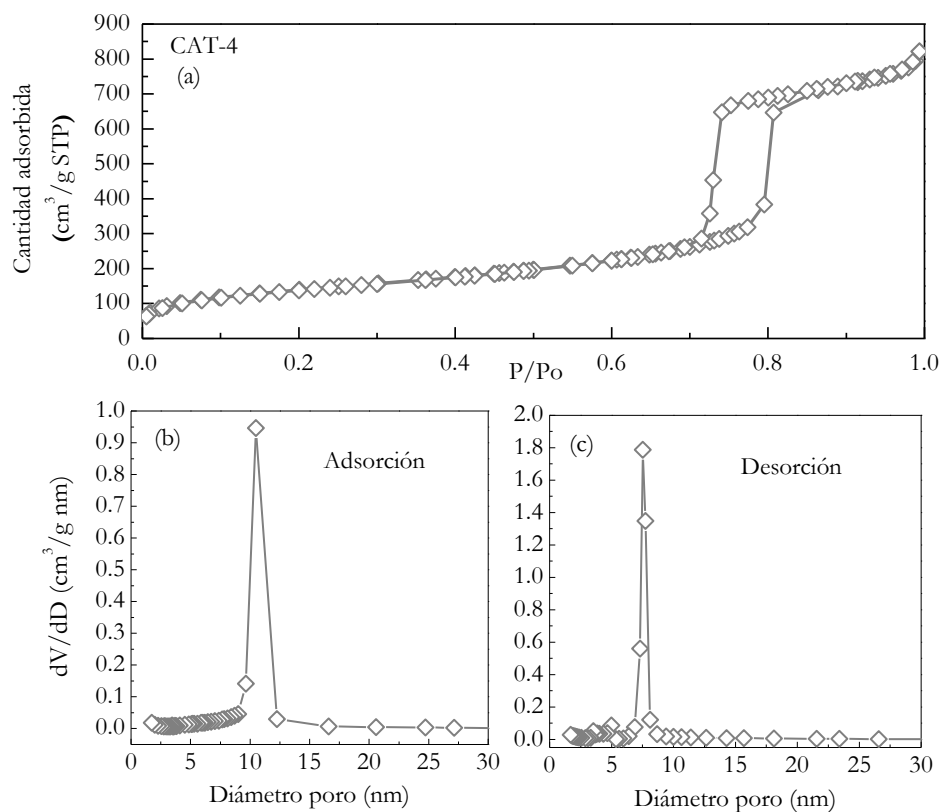


Figura II.12. Isotermas de adsorción – desorción de N_2 de la muestra CAT-4 (a); distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción (b) y desorción (c).

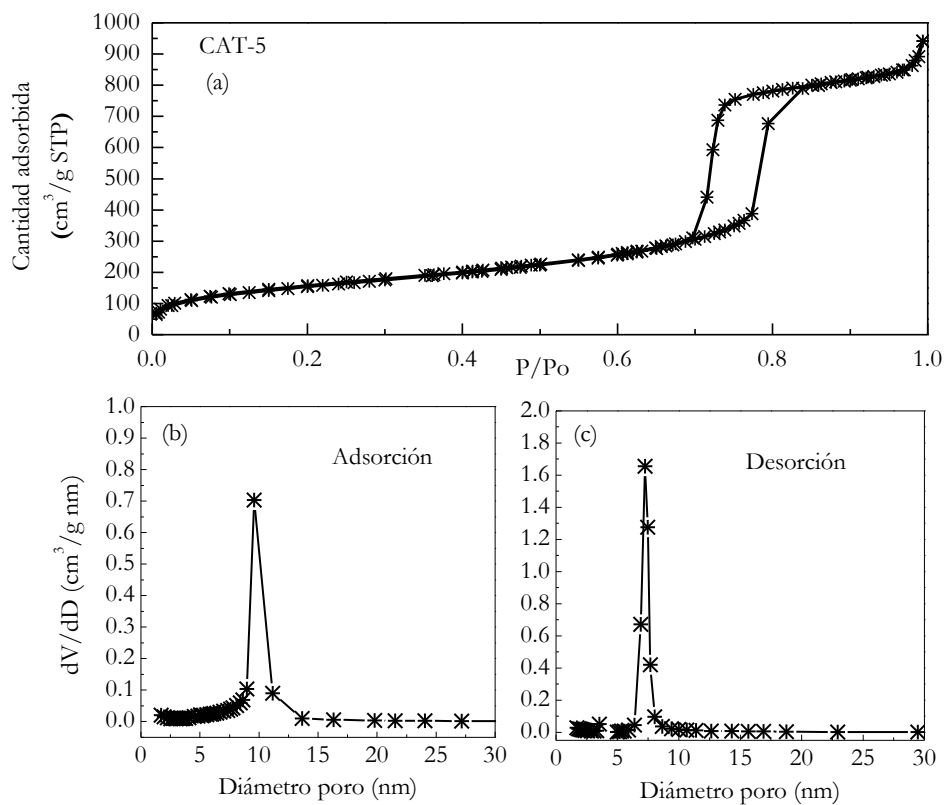


Figura II.13. Isotermas de adsorción – desorción de N_2 de la muestra CAT-5 (a); distribución de tamaño de poro a partir de la rama de adsorción (b) y desorción (c).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* 1998, *279*, 548-552.
- (2) Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. American Chemical Society* 1998, *120*, 6024-6036.
- (3) Barret, E.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. American Chemical Society* 1951, *73*, 373-380.
- (4) Morère, J.; Tenorio, M. J.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R.; Cabanas, A. *J. Supercritical Fluids* 2011, *56*, 213-222.
- (5) Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007, *104*, 26-38.

